

AP-XPS 및 원자단위 촉매 모델링을 이용한 촉매의 활성점 규명: CO₂로부터 메탄올 합성을 위한 고효성 Cu/CeO_x 촉매

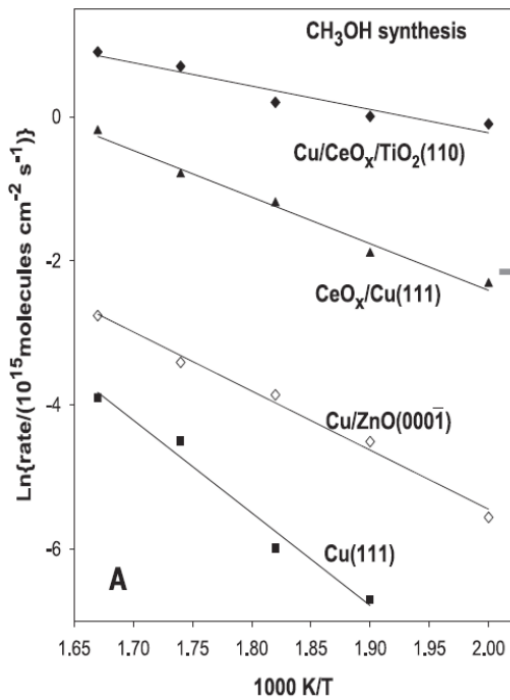
<2015.05.29. 한국에너지기술연구원 천동현>

최근 촉매분야 연구의 세계적인 추세는 (1) 다원계 나노입자 합성 및 활용, (2) 방사광가속기 기반의 촉매특성분석, (3) DFT(Density-Functional-Theory)를 바탕으로 한 원자단위 촉매 모델링 등으로 요약할 수 있다. 본고에서는 이러한 세계적인 추세를 잘 반영하는 연구결과로, 2014년도 Science지에 게재된 촉매분야의 최신 연구결과에 대한 정보를 제공하고자 한다.

1. 서론

메탄올은 다양한 화학물질 제조에 활용되는 매우 중요한 기초화학원료물질로 [1], H₂, CO₂, CO를 450-600 K의 온도 및 40-100 atm의 압력 조건의 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매상에서 반응시켜 제조하는 것이 산업적으로 가장 잘 알려진 제조방식이다[2-4]. 특히 최근 들어 온실가스 발생에 대한 관심이 증대되면서 CO₂로부터 메탄올을 합성하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다[2,5]. 그러나 CO₂는 화학적으로 매우 안정하기 때문에 CO₂의 활성화와 메탄올 합성이 가능한 각각의 활성점을 찾는 것이 CO₂로부터 메탄올을 합성하기 위해 우선적으로 이루어져야 할 과제로 인식되고 있다[2,5]. 최근 Behrens 등은 산업적으로 이용되는 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매에서 Cu-Zn 계면의 합금 영역이 CO₂ 활성화와 메탄올 합성에 동시에 활성점으로 작용할 수 있음을 보고한 바 있다[2]. 본고에서는 미국 Brookhaven National Lab.의 Rodriguez 박사 연구진이 2014년도 Science지에 게재한 CO₂ 활성화를 위한 활성점을 규명한 결과를 소개한다[6]. 방사광가속기 기반의 AP-XPS(상압 X-선 광전자분광법) 및 DFT 기반의 원자단위 전사모사가 활성점 규명에 결정적인 역할을 하였으며, 종래의 연구에서 보고된 Cu-Zn 합금과는 다르게 Cu-CeO_x 계면에서 CO₂ → CH₃OH 전환이 용이하게 발생하는 활성점을 발견하였다.

2. Cu, Cu/ZnO, Cu/CeO_x, Cu/CeO_x/TiO₂ 촉매의 성능비교

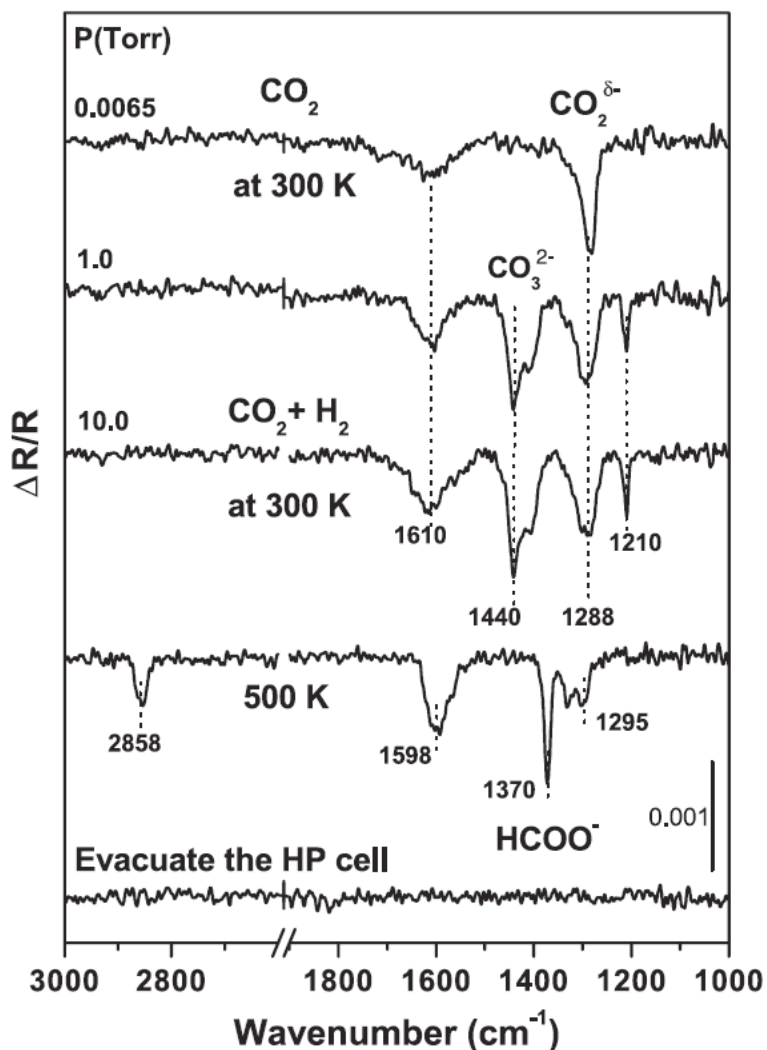


Catalysts	TOF (molecules/Cu sites/sec)	Apparent Activation Energies (kcal/mol)
Cu(111)	6.3×10^{-3}	25
Cu/ZnO(000̄)	9.3×10^{-2}	16
CeO _x /Cu(111)	1.3	12
Cu/CeO _x /TiO ₂ (110)	8.1	7

[그림 1] Brookhaven National Lab.의 Rodriguez 박사 연구진이 보고하는 Cu/CeO_x 촉매의 성능: Cu(111), Cu/ZnO(000̄), CeO_x/Cu(111), Cu/CeO_x/TiO₂(110) 에서 메탄올 합성에 대한 Arrhenius Plot, 반응은 회분식 반응기에서 0.5 atm의 CO₂ 및 4.5 atm의 H₂를 이용해서 500, 525, 550, 575, 600 K에서 수행 <Cu/ZnO(000̄): ZnO(000̄) 표면에 0.2ML의 Cu, CeO_x/Cu(111): Cu(111) 표면에 20%의 CeO_x, Cu/CeO_x/TiO₂(110): TiO₂(110) 0.1 ML의 Cu 및 15%의 CeO_x>[6]

Rodriguez 박사 연구진이 보고하는 CeO_x/Cu(111), Cu/CeO_x/TiO₂(110) 촉매의 성능을 Cu(111) 및 Cu/ZnO(000̄)의 경우와 비교하여 그림 1에 소개하였다[6]. 순수한 Cu(111)에 비해 Cu/ZnO(000̄)는 약 15배 높은 반응속도를 보이며, CeO_x/Cu(111)는 약 200배, Cu/CeO_x/TiO₂(110)는 약 1280배 높은 반응속도를 보임을 확인할 수 있다. 또한 Apparent Activation Energy는 Cu(111) > Cu/ZnO(000̄) > CeO_x/Cu(111) > Cu/CeO_x/TiO₂(110) 순서로 낮아짐을 확인할 수 있다. 순수한 Cu(111)은 CO₂ 자체와는 결합을 이루지 않으며 흡착되어 있는 H 원자의 도움을 받아 HCOO⁻ 형태로 CO₂와 결합을 이루는 것으로 알려져 있으며, Cu/ZnO(000̄)도 Cu(111)에 비해 반응속도는 빠르지만 Cu(111)과 동일한 방식으로 CO₂를 활성화시키는 것으로 알려져 있다[2,7].

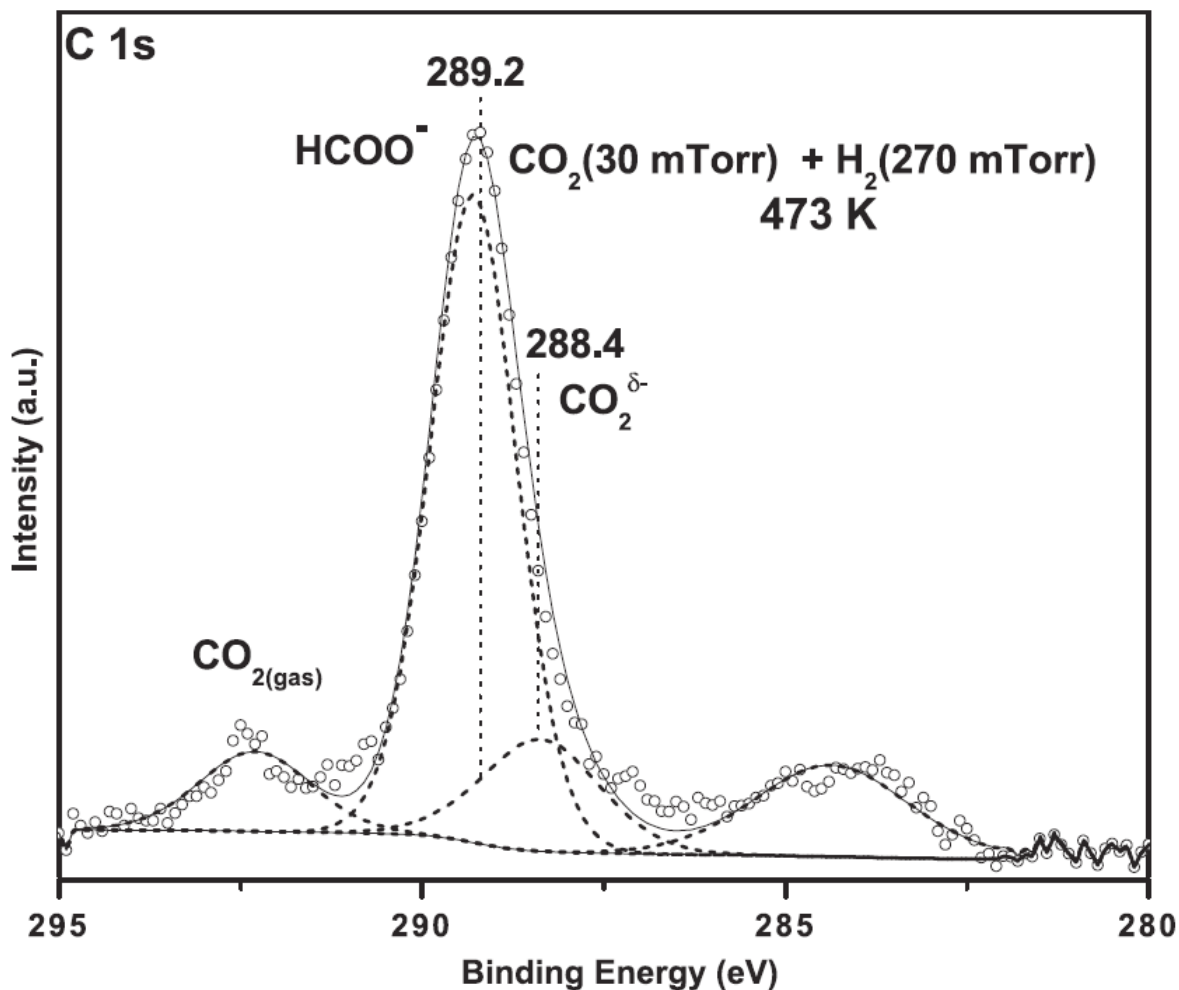
3. 상압 IRRAS(Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) 결과



[그림 2] 300, 500 K의 온도 및 CO_2 , $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 가스분위기에서 측정된 $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ 의 상압 IRRAS 결과[6]

Rodriguez 박사 연구진이 제시한 상압 IRRAS 결과를 그림 2에 소개하였다[6]. 순수 CO_2 는 $\text{Cu}(111)$ 에 흡착되지 않지만, $\text{CeO}_2(111)$ 에는 흡착되는 것으로 알려져 있다[8]. 그림 2에 소개한 바와 같이 $\text{CeO}_x/\text{Cu}(111)$ 촉매를 0.0065 torr의 CO_2 에 노출시킬 경우, 1288 및 1610 cm^{-1} 에 peak이 관찰되었는데, 이는 CO_2 가 $\text{CO}_2^{\delta-}$ 형태로 흡착됨을 나타내는 것으로, $\text{CeO}_x\text{-Cu}$ 계면에서 CO_2 가 활성화되었음을 의미한다. 또한 CO_2 의 압력을 1 torr로 증가시킴에 따라 CO_3^{2-} 를 의미하는 peak이 1210, 1402, 1440 cm^{-1} 에서 관찰되었고, 이는 9 torr 수준의 H_2 를 추가하여도 안정하게 유지되었다.

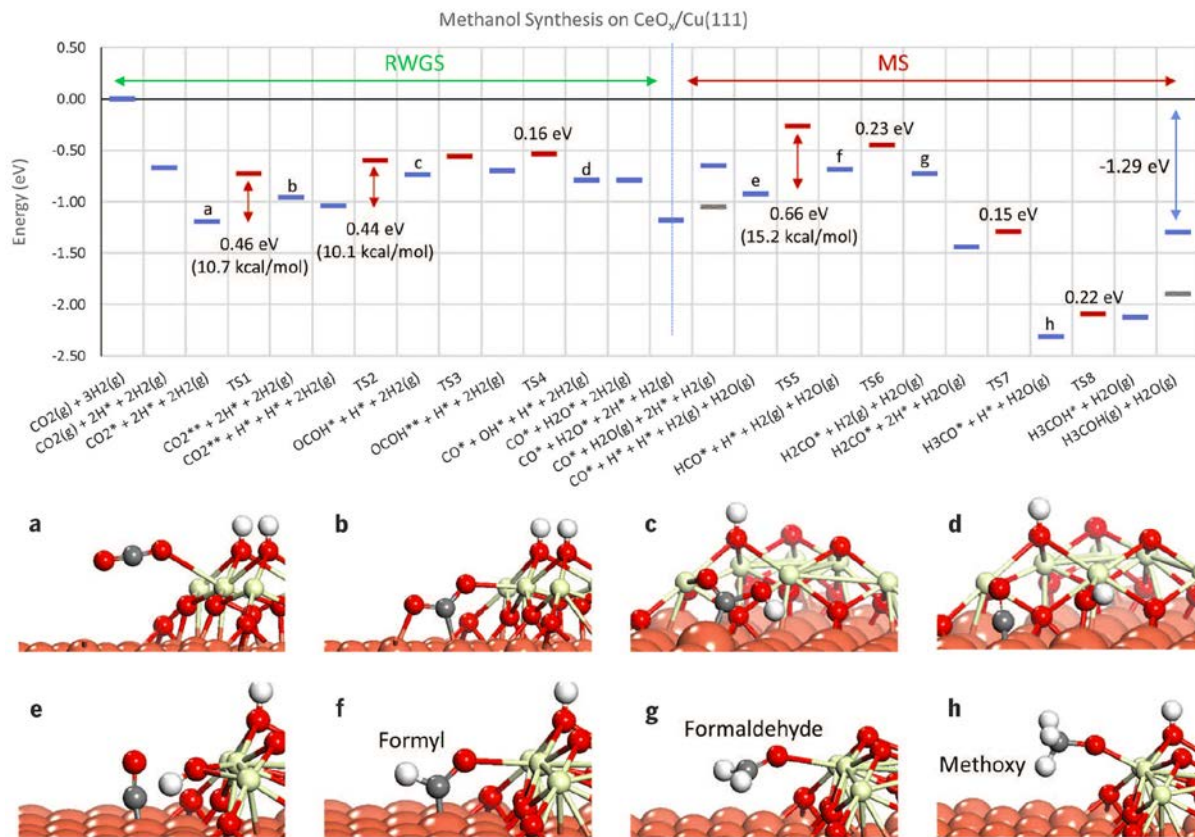
4. AP-XPS(상압 X-선 광전자분광법) 결과



[그림 3] CeO_x/Cu(111) 샘플을 473 K의 온도에서 CO₂(30 mtorr)/H₂(270 mtorr) 혼합가스에 노출시킨 후 AP-XPS를 이용하여 C 1s 스펙트럼을 측정된 결과[6]

Rodriguez 박사 연구진이 제시한 AP-XPS 결과를 그림 3에 소개하였다[6]. 289.2 및 288.4 eV에서 결합에너지 peak이 관찰되었으며, 이는 각각 HCOO⁻와 CO₂^{δ-}의 결합에너지를 나타낸다. 이 중 특히 288.4 eV에서 관찰된 CO₂^{δ-}는 초고진공 상태에서는 불안정한 물질이다. 따라서 종래의 XPS에서는 CO₂^{δ-}를 관찰할 수 없었지만, Rodriguez 박사 연구진은 IRRAS(그림 2) 및 AP-XPS(그림 3)를 통해 CeO_x-Cu 계면에서 CO₂가 CO₂^{δ-} 형태로 활성화되어 CO₂ → CH₃OH 전환이 가능함을 밝혀냈다.

5. DFT(Density-Functional-Theory)



[그림 4] DFT를 이용하여 CeO_x/Cu(111) 시스템에서 CO₂로부터 메탄올 합성의 경로를 계산한 결과[6]

Rodriguez 박사 연구진이 제시한 DFT 계산결과를 그림 4에 소개하였다[6]. RWGS(Reverse Water-Gas Shift)와 MS(Methanol Synthesis)로 나누어 경로를 제시하고 있다. 반응 초기 발열성의 CeO_x의 pre-hydrogenation에 의해 생긴 Ce³⁺ 활성점에 의해 CO₂가 흡착되는 경로(a, 흡착에너지 = -12.2 kcal/mol) 및 동 활성점에서 CO₂가 구부러진 형태로 활성화되는 경로(b)부터 최종적으로 H₃CO → H₃COH의 형태로 메탄올이 형성되는 경로(h)까지를 잘 설명하고 있다.

6. 시사점 및 전망

미국 Brookhaven National Lab.의 Rodriguez 박사 연구진이 제시하고 있는 결과는 촉매분야의 최신연구동향을 잘 보여주는 전형적인 사례로 생각된다. 특히 방사광가속기 기반 AP-XPS 분석기술은 종래의 초고진공 조건의 XPS에는 관찰이

불가능했던 결과를 얻을 수 있게 해주기 때문에, 향후 실제 반응조건에서 촉매의 활성점을 규명하는 데 크게 일조할 것으로 기대된다. 특히 이러한 결과는 DFT 기반의 원자단위 전산모사와 조합을 이룰 경우, 반응경로에 대한 정확한 정보를 제공하는데 크게 공헌할 수 있을 것으로 전망된다.

7. 참고문헌

- [1] G.A. Olah, A. Goepfert, G.K. Surya Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy* (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011).
- [2] M. Behrens et al., *Science* 336 (2012) 893.
- [3] G.C. Chinen et al., *Appl. Catal.* 30 (1987) 333.
- [4] M.S. Spencer, *Top. Catal.* 8 (1999) 259.
- [5] M. Aresta, Ed., *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Wiley-VCH, New York, 2010).
- [6] J. Graciani et al., *Science* 346 (2014) 546.
- [7] Y. Yang et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 9909.
- [8] C. Li et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 85 (1989) 929.