

Pt 나노촉매를 이용한 CO 산화반응에서 진동거동의 시각화 규명

<2015.08.20. 한국에너지기술연구원 천동현>

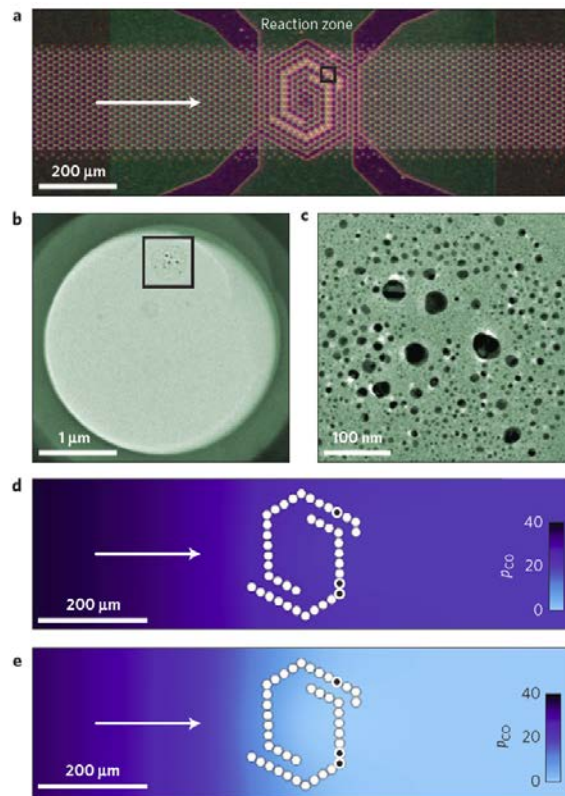
1. 서론

나노미터 수준의 촉매입자 상에서 발생하는 화학반응에 대한 이해는 고성능 촉매개발에 있어서 매우 중요하다. 촉매 나노입자를 이용하여 화학반응을 수행할 경우, 일반적으로 촉매 나노입자 표면에 다양한 격자면들이 동시에 형성되게 되는데, 이 때 형성되는 격자면의 고유 활성이 각각 다를 수 있다는 점이 촉매 나노입자 상에서 발생하는 화학반응을 이해하는데 큰 걸림돌로 작용하고 있다[1]. 따라서 촉매 나노입자의 성능을 해석하고 예측하기 위해서는 격자면 별 고유활성 평가와 더불어 촉매 나노입자의 표면구조에 대한 원자수준의 분석이 반드시 이루어져야 한다. 특히 격자에서 표면의 자유에너지는 주변의 가스 분위기에 동적으로 영향을 받을 수 있기 때문에, 실제 반응분위기에서 촉매 나노입자의 표면구조 분석은 더욱 신중하게 접근이 이루어져야 한다[2-5]. 본고에서는 네덜란드 Delft 공대의 Vendelbo 등[6]이 2014년도 Nature Materials지에 게재한 Pt 나노촉매를 이용한 CO 산화반응에서 발생하는 CO 전환율의 진동 현상을 시각적으로 규명한 결과를 소개한다. Pt 촉매를 이용한 CO 산화반응은 반응 중 반응시간에 따라 CO 전환율이 자발적으로 진동하는 특징이 있으며[7], 이는 반응 분위기에서 촉매 표면의 동적 변화를 관찰하는데 매우 유용하게 활용될 수 있다. 본고에서 소개하는 Vendelbo 등[6]의 연구결과에서는 투과전자현미경에 CO 산화반응이 가능한 판상의 나노 반응기를 장착하여 CO 산화반응 중 발생하는 Pt 나노입자의 동적인 표면구조 변화를 관찰하였으며, 이를 통해 CO 산화반응에서 CO 전환율의 진동 현상을 시각적으로 규명하였다.

2. 나노 반응기의 구조

Vendelbo 등[6]이 보고하는 나노 반응기의 구조를 그림 1에 소개하였다. 280 μm 의 폭과 4.5 μm 의 높이를 갖고 그림 1(a, d, e)의 화살표 방향으로 가스 흐름이 가능한 채널을 포함하고 있으며, 1 μm 두께의 SiNx 멤브레인으로 양면이 덮혀 있

는 구조로 이루어져 있다. 나노 반응기 중앙에 Mo 박막을 장착하여 가열 및 반응 영역에서의 온도측정이 가능하며, 18 nm의 전자 투과형 윈도우를 설치하여 투과전자현미경 관찰이 가능하도록 설계 되었다. 그림 1(b, c)는 나노 반응기에 담지된 3-30 nm 크기의 Pt 나노입자를 실제로 전자현미경으로 관찰한 결과를 보여준다.

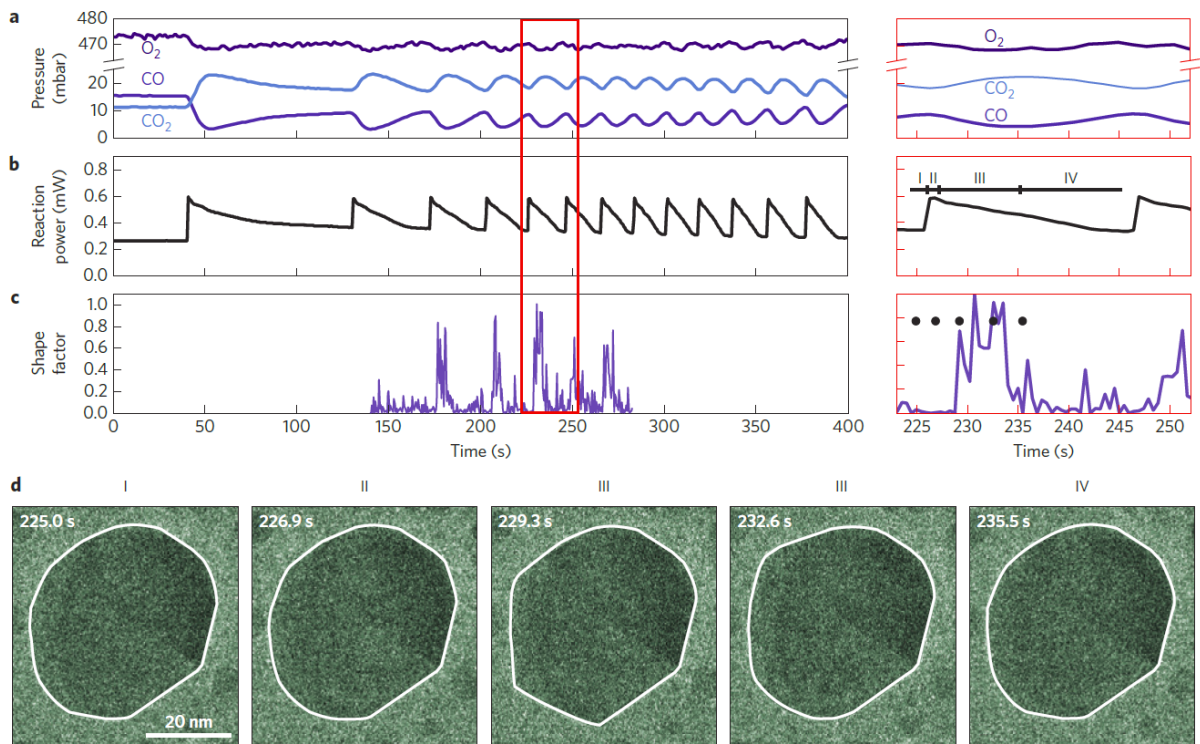


[그림 1] 투과전자현미경에 장착된 나노 반응기의 구조[6]: (a) 광학현미경 관찰 결과, (b) (a)에서 검정색 네모 표시한 부분의 전자현미경 관찰 결과, (c) (b)에서 검정색 네모 표시한 부분의 전자현미경 확대 관찰 결과, (d) 낮은 CO 전환율에서 CO 분압 분포의 모사결과, (e) 높은 CO 전환율에서 CO 분압 분포의 모사결과

3. CO 산화반응의 진동거동과 Pt 나노입자 형상변화와의 상관관계

Vendelbo 등[6]이 보고하는 CO 산화반응의 진동거동과 Pt 나노입자 형상변화와의 상관관계를 그림 2에 소개하였다. 그림 2(a)에 나타낸 바와 같이 Pt 촉매 상에서 CO 산화반응을 수행할 경우 반응시간이 증가함에 따라 CO 압력과 CO₂ 압력이 거울대칭 형태로 진동하는 것을 확인할 수 있다. 그림 2(b)에는 반응성을

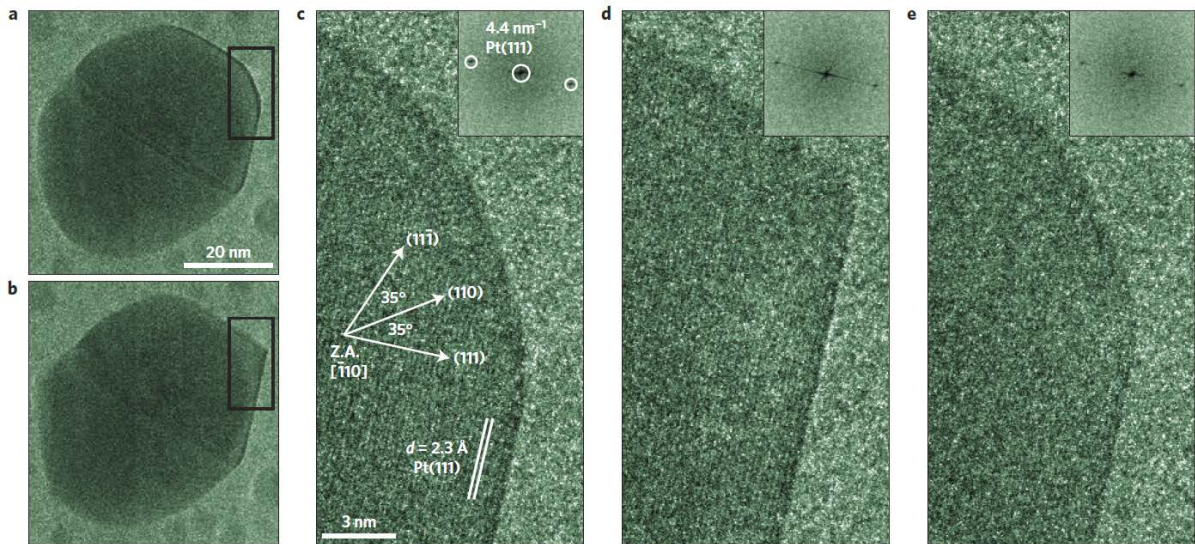
계산한 결과를 나타내었다. CO 산화반응이 진동거동을 보이는 동안 반응은 등온 상태에서 진행되었으며, 이러한 등온을 유지하게 위해 발열체에 사용된 에너지를 측정하여 반응성을 예측할 수 있다. 반응성은 반응시간이 증가함에 따라 비대칭적인 형태로 진동하는 경향성을 보였으며, 이는 그림 2(c)의 형상인자의 진동 경향성과 일치하였다. 그림 2(c)의 형상인자는 0에 가까울수록 구형에 가까운 형상을 나타냄을 의미하며, 그 값이 증가할수록 특정 결정면이 표면에 지배적으로 형성되는 각진 형태를 나타냄을 의미한다. 따라서 그림 2(a-d)의 결과를 종합적으로 분석하면, Pt 나노입자가 구형에 가까운 형상을 나타낼수록 CO 전환율이 낮은 값을 나타내고, Pt 나노입자가 각진 형상을 나타낼수록 CO 전환율이 높은 값을 나타냄을 확인할 수 있다.



[그림 2] CO:O₂:He = 3%:42%:44% 가스를 이용하여 1.0 bar의 압력 및 659 K의 온도에서 수행한 CO 산화반응의 진동거동과 Pt 나노입자 형상변화와의 상관관계 [6]: (a) CO, O₂, CO₂의 압력변화 관찰 결과, (b) 반응성 계산결과, (c) 형상인자 계산 결과, (d) (a)-(c)의 빨간색 네모 구간에서 반응시간에 따라 Pt 나노입자의 형상 변화를 투과전자현미경으로 관찰한 결과

Vendelbo 등[6]이 보고하는 CO 산화반응에서 Pt 나노입자의 표면구조 변화

를 그림 3에 소개하였다. 투과전자현미경을 이용하여 Pt 나노입자의 표면구조를 원자수준에서 관찰한 결과로, CO 전환율의 변화에 따라 Pt 나노입자 표면의 격자 구조가 변하는 것을 확인할 수 있다. 높은 CO 전환율 영역에서 Pt (111)면이 표면에 지배적으로 노출되는 것을 확인하였으며, 이는 Pt (111)면이 CO 산화반응에 높은 고유 활성을 나타내는 격자면임을 의미한다.



[그림 3] CO 산화반응에서 CO 전환율의 진동 중 Pt 나노입자의 표면구조 변화를 투과전자현미경을 이용하여 원자수준에서 관찰한 결과(반응조건: CO:O₂:He = 4.2%:21.0%:74.8%, 1.0 bar, 727 K)[6]: Pt 나노입자의 표면이 (a, c, e) 구형에 가까운 형상을 나타내는 경우 및 (b, d) 각진 형상을 나타내는 경우

4. 시사점 및 전망

네덜란드 Delft 공대의 Vendelbo 등[6]이 2014년도 Nature Materials지에 게재한 연구결과는 불균일계 촉매를 연구하는 많은 연구자들의 관심사인 반응 중 촉매의 동적인 표면구조 변화를 원자수준에서 관찰한 매우 주목할 만한 연구 결과인 것으로 판단된다. 아직까지는 반응의 형태가 비교적 단순한 CO 산화반응에서 Pt 나노입자의 구조변화를 관찰한 수준에 머물러 있지만, 향후 투과전자현미경에 장착이 가능한 나노 반응기 기술이 더 발달할 경우 더 복잡한 형태의 반응 및 촉매에도 적용이 가능할 것으로 기대해 본다.

5. 참고문헌

- [1] J.K. Norskov et al., Nature Chem. 1 (2009) 37.
- [2] M.A. Newton et al., Nature Mater. 6 (2007) 528.
- [3] F. Tao et al., Science 322 (2008) 932.
- [4] H. Yoshida et al., Appl. Phys. Exp. 4 (2011) 065001.
- [5] P.L. Hansen et al., Science 295 (2002) 2053.
- [6] S.B. Vendelbo et al., Nature Mater. 13 (2014) 884.
- [7] R. Imbihl and G. Ertl, Chem. Rev. 95 (1995) 697.