

Pt계 나노케이지 촉매 기술

<2015.08.24. 한국에너지기술연구원 천동현>

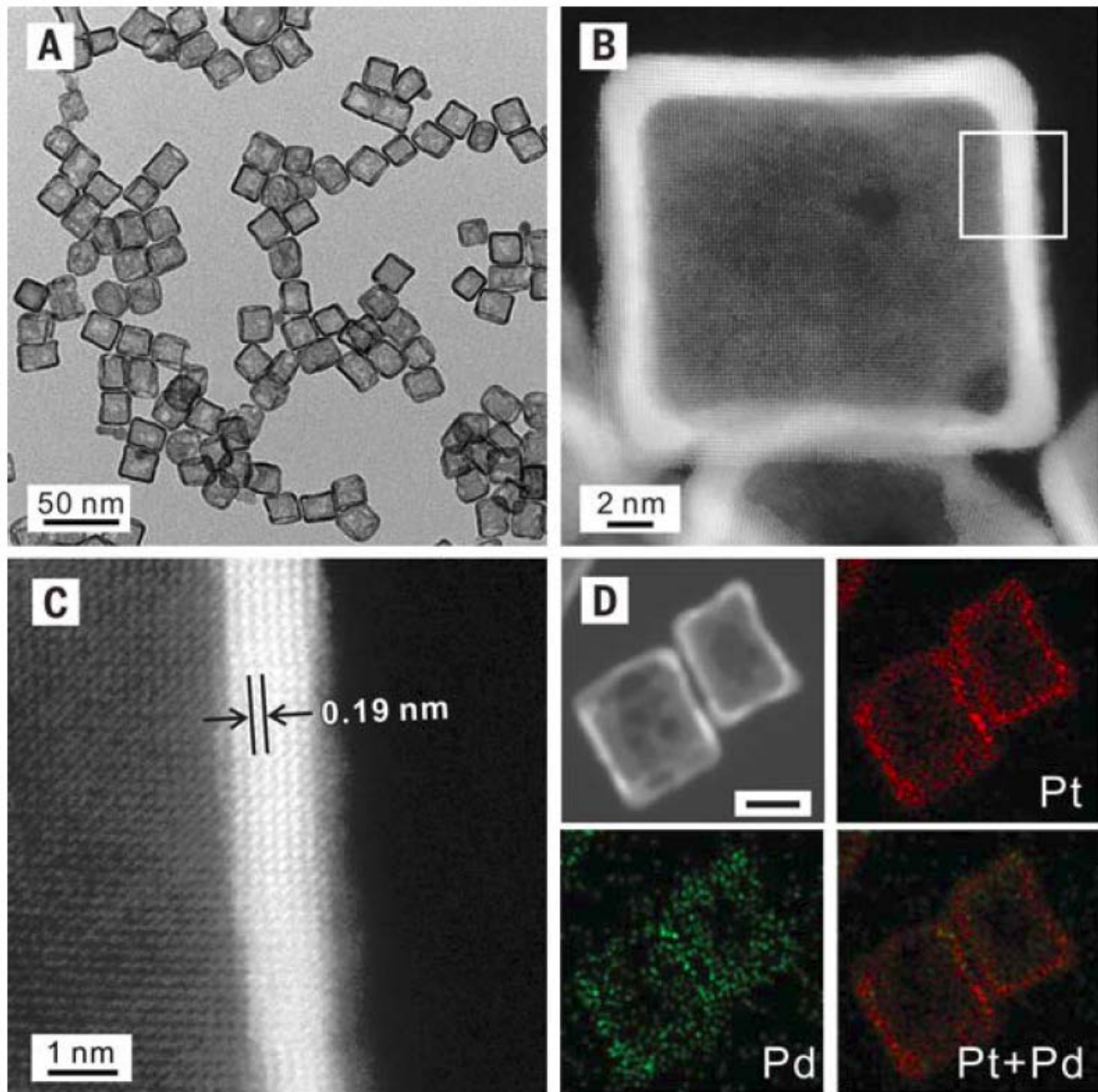
1. 서론

촉매에서 활성물질로 주로 사용되는 고가의 Pt 그룹 금속의 활용효율을 높이기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이 중 가장 전형적인 방법 중의 하나가 지지체에 담지된 Pt 그룹 금속의 입자 크기를 감소시켜 벌크 대비 표면에 노출된 금속 원자의 비율을 높이는 것이다. 그러나 이러한 방법은 표면에 노출되는 격자면의 제어가 어렵다는 점과 반응 중 열적으로 소결되거나 지지체로부터 탈리될 수 있다는 점 등의 한계점을 지니고 있다[1-2]. 이러한 한계점을 극복하기 위해 nano-frame[3-5]이나 nano-sheet[6-7]를 활용하는 연구가 활발히 진행되고 있으나, 이러한 방식 역시 실제 촉매제조에 적용하기까지는 아직 많은 장애물이 남아있는 실정이다. 본고에서는 미국 Georgia Institute of Technology의 Zhang 등[8]이 2015년도 Science지에 게재한 Pt계 나노케이지 합성기술을 소개한다. Pd를 template로 활용하여 Pt {100}면이 1 nm 이하 두께로 표면을 감싸고 있는 입방체형의 Pt 나노케이지 및 Pt {111}면이 1 nm 이하 두께로 표면을 감싸고 있는 팔면체형의 Pt 나노케이지 합성에 성공하였으며, 이러한 Pt 나노케이지 촉매가 종래의 PtC 촉매에 비해 산소환원반응에 우수한 성능을 나타냄을 확인하였다.

2. 입방체형 Pt 나노케이지

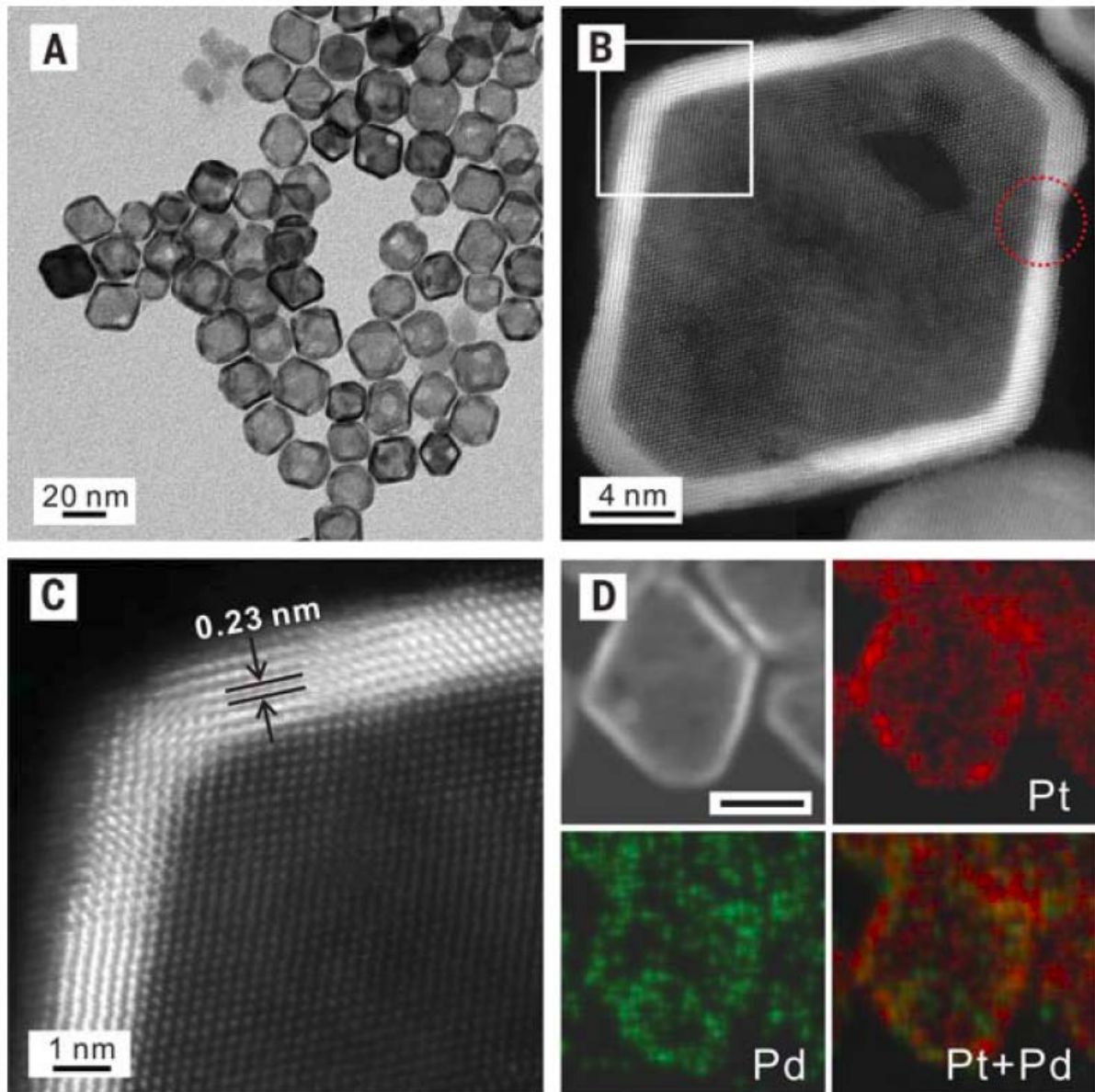
Zhang 등[8]은 가장자리의 평균 길이가 18.2 nm인 Pd 입방체를 합성하여 Pt 나노케이지의 template로 활용하였다. 입방체형의 Pd template에 4개의 Pt 원자층을 증착시켰으며, 이 후 에칭을 통해 Pd template를 선택적으로 제거하여 최종적으로 Pt 나노케이지를 합성하였다. Zhang 등[8]이 제조한 입방체형 Pt 나노케이지의 미세구조를 TEM(Transmission Electron Microscopy)으로 관찰한 결과를 그림 1에 소개하였다. 그림 1(a)의 TEM 사진으로부터 균일한 형상과 입도(가장자리의 평균길이: 20.2 nm)를 갖는 입방체가 합성되었음을 확인할 수 있다. 또한 그림 1(b, c)의 HAADF-STEM(High-Angle-Annular Dark-Field Scanning TEM) 사진으로부터 입

방체 표면 1 nm 이하의 두께영역에 표면과 평행한 방향으로 Pt {100} 격자면이 규칙적으로 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 또한 그림 1(d)의 STEM-EDS(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) mapping 결과로부터 나노케이지가 Pt-Pd 합금으로 이루어져 있음과 Pt는 표면에 지배적으로 형성되어 있음을 확인할 수 있다.



[그림 1] 입방체형 Pt 나노케이지의 TEM(Transmission Electron Microscopy) 분석 결과[8]: (a) TEM 사진, (b) (a)에서 관찰된 입자 하나에 대한 HAADF-STEM(High-Angle-Annular Dark-Field Scanning TEM) 사진, (c) (b)의 하얀색 네모 부분에 대한 고분해능 HAADF-STEM 사진, (d) STEM-EDS(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)를 이용한 원소분석(mapping) 결과(스케일 바: 10 nm)

3. 팔면체형 Pt 나노케이지

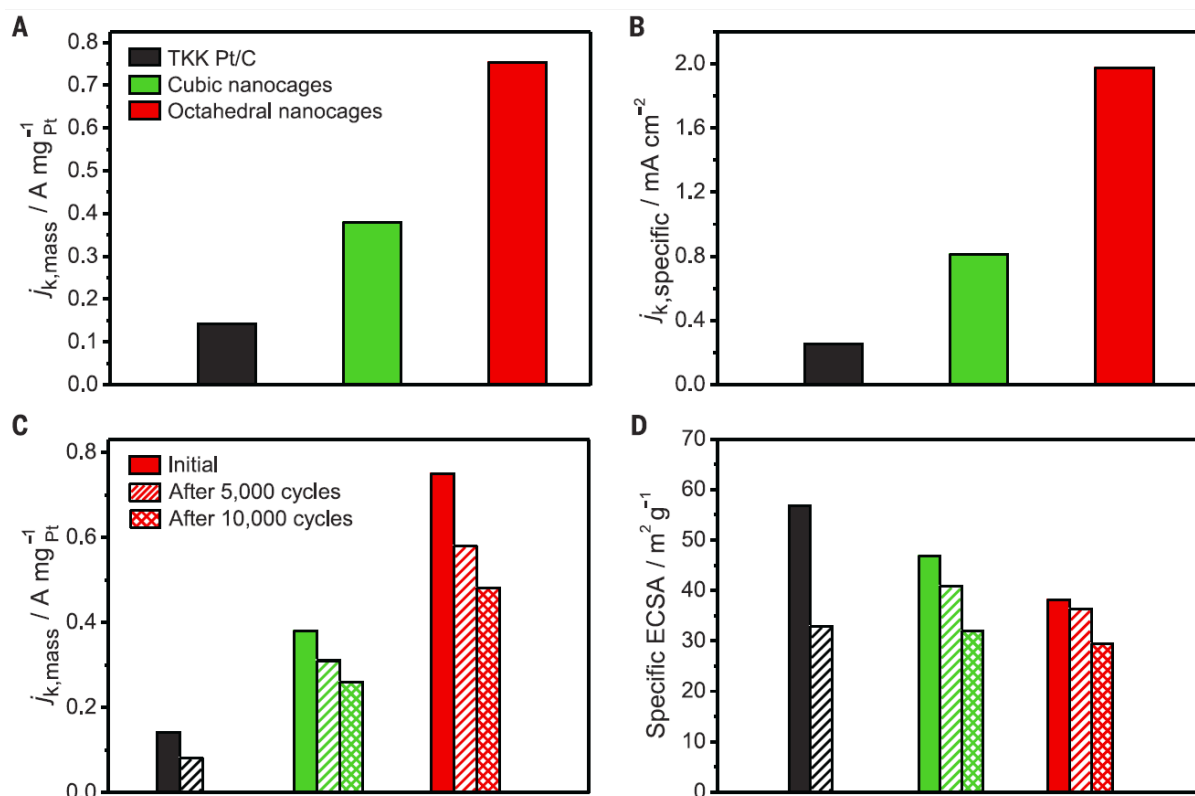


[그림 2] 팔면체형 Pt 나노케이지의 TEM 분석결과[8]: (a) TEM 사진, (b) (a)에서 관찰된 입자 하나에 대한 HAADF-STEM 사진, (c) (b)의 빨간색 동그라미 점선 부분에 대한 고분해능 HAADF-STEM 사진, (d) STEM-EDS를 이용한 원소분석(mapping) 결과(스케일 바: 10 nm)

Zhang 등[8]이 제조한 팔면체형 Pt 나노케이지의 미세구조를 TEM으로 관찰한 결과를 그림 2에 소개하였다. 팔면체형 Pt 나노케이지는 앞서 소개한 입방체형 Pt 나노케이지와 유사한 방식으로 제조되었다. 그림 2(a)의 TEM 사진으로부터 균일한 형상과 입도를 갖는 팔면체가 합성되었음을 확인할 수 있다. 또한 그림

2(b, c)의 HAADF-STEM 사진으로부터 팔면체 표면 1 nm 이하의 두께영역에 표면과 평행한 방향으로 Pt {111}에 해당되는 격자면이 규칙적으로 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 또한 그림 1(d)의 STEM-EDS mapping 결과로부터 나노케이지가 Pt-Pd 합금으로 이루어져 있음과 Pt는 표면에 지배적으로 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

4. Pt 나노케이지의 전기화학적 특성



[그림 3] Pt 나노케이지 촉매와 상용 Pt/C 촉매의 산소환원반응에 대한 성능 비교 (기준 전압: 0.9 V_{RHE})[8]: (a, c) mass activity, (b, d) specific activity; (c, d) 내구성 평가 결과

Zhang 등[8]이 제조한 입방체형 Pt 나노케이지 촉매 및 팔면체형 Pt 나노케이지 촉매를 Pt계 촉매의 대표적인 적용분야인 산소환원반응에 적용한 결과를 그림 3에 소개하였다. 또한 종래의 기술과의 비교를 위해 상용 Pt/C 촉매의 성능결과도 그림 3에 도시하였다. 그림 3(a, b)에 나타낸 바와 같이 mass activity 및 specific activity 모든 측면에서 Pt 나노케이지 촉매가 상용 Pt/C 촉매에 비해 우수

한 성능을 나타내었다. 특히 팔면체형 Pt 나노케이지 촉매의 경우 mass activity는 상용 Pt/C 촉매 대비 약 5배, specific activity는 상용 Pt/C 촉매 대비 약 8배 수준의 높은 값을 나타내었다. 또한 그림 3(c, d)에 나타낸 바와 같이 Pt 나노케이지는 매우 우수한 내구성을 나타냈으며, 팔면체형 Pt 나노케이지 촉매의 경우 1만회 반복테스트 후에도 mass activity 기준 약 36%, specific activity 기준 약 23% 수준의 낮은 손실을 나타내었다.

5. 시사점 및 전망

미국 Georgia Institute of Technology의 Zhang 등[8]이 2015년도 Science지에 게재한 연구결과는 촉매에서 활성물질의 활용 효율을 높일 수 있는 매우 유망한 방법을 보여준 결과로 Pt와 같이 고가의 활성물질이 필요한 촉매반응에 매우 유용하게 활용될 수 있을 것으로 판단된다. 특히 촉매의 형상과 표면에 노출되는 격자면을 제어할 수 있음을 고려할 때, 향후 DFT(Density Functional Theory) 기반의 원자단위 전산모사와 접목을 통해 더욱 혁신적인 연구결과 창출이 가능할 것으로 기대된다.

6. 참고문헌

- [1] J. Chem et al., Nano Today 4 (2009) 81.
- [2] F.A. de Bruijn et al., Fuel Cells 8 (2008) 3.
- [3] X. Lu et al., Nano Lett. 7 (2007) 1764.
- [4] S. Xie et al., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 51 (2012) 10266.
- [5] C. Chen et al., Science 343 (2014) 1339.
- [6] A. Funatsu et al., Chem. Comm. 50 (2014) 8503.
- [7] H. Li et al., Angew. Chem. Ind. Ed. Engl. 52 (2013) 8368.
- [8] L. Zhang et al., Science 349 (2015) 412.