

촉매 지지체 유형별 Hydrogen Spillover 현상의 규명을 위한 Nanofabrication 연계 in situ XAS 기술

<2017.02.24. 한국에너지기술연구원 천동현>

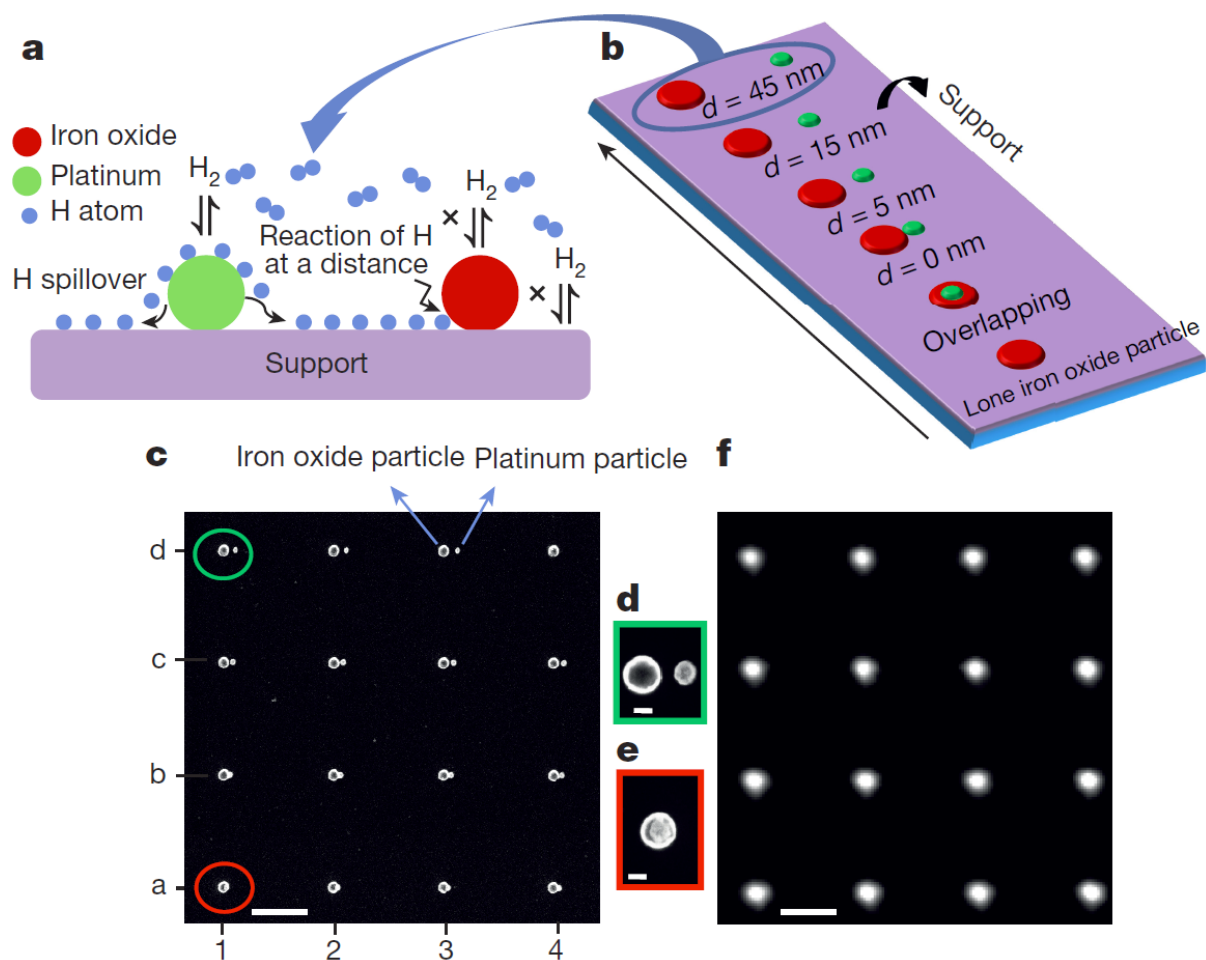
1. 서론

Hydrogen spillover란 금속 촉매입자 표면에서 형성된 활성화된 수소 원자들이 촉매 지지체 표면으로 이동하는 현상을 지칭한다[1, 2]. 지금까지 많은 연구자들이 hydrogen spillover 현상을 명확히 규명하기 위해 지속적으로 노력해 왔으며, 그 결과 Ti 산화물과 같은 환원성 지지체 상에서 발생하는 hydrogen spillover는 상당부분 규명에 성공하였다[3-7]. 그러나 Al 산화물과 같은 비환원성 지지체 상에서 발생하는 hydrogen spillover에 대한 명확한 규명은 아직까지 이루어지지 않고 있는 실정이다. 본고에서는 스위스 취리히 연방공대의 van Bokhoven 교수 연구진이 금년도(2017년 1월) Nature지에 게재한 촉매 지지체 유형별 hydrogen spillover 현상의 규명을 위한 nanofabrication 연계 in situ XAS(X-ray absorption spectromicroscopy) 기술을 소개한다[8].

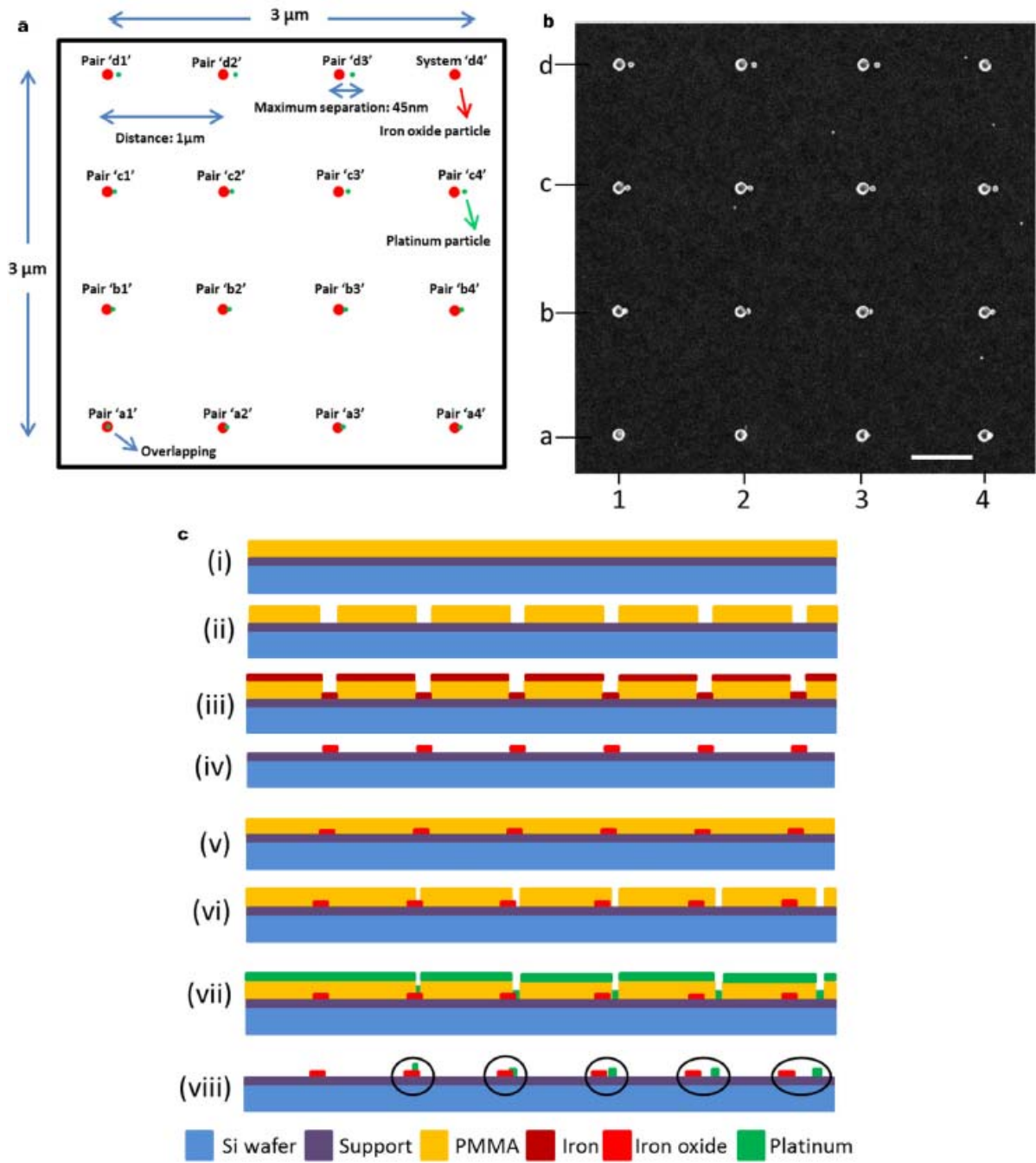
2. Nanofabrication을 이용한 모델 시스템의 구조 및 원리

취리히 연방공대의 van Bokhoven 교수 연구진은 그림 1에 나타낸 바와 같이 촉매 지지체 상에 균일한 크기의 Pt 나노입자와 Fe 산화물 나노입자를 올리고, 이러한 Pt 나노입자와 Fe 산화물 나노입자간의 거리를 정밀하게 제어할 수 있는 촉매 모델 시스템을 고안하여 hydrogen spillover 현상에 대한 정량적 규명에 성공하였다[8]. Pt 나노입자와 Fe 산화물 나노입자간의 거리는 5가지로 조절하였으며(겹침, $d = 0, 5, 15, 45$ nm), Pt 나노입자로부터 발생한 hydrogen spillover에 의해 각각의 Fe 산화물 나노입자가 환원되는 정도를 in situ XAS 기술을 이용하여 정량적으로 분석하였다. 이러한 촉매 모델 시스템의 제작 방식을 그림 2에 나타내었다[8]. 취리히 연방공대의 van Bokhoven 교수 연구진은 반도체 제작 등에서 사용되는 nanofabrication 방식을 응용하여 hydrogen spillover 관찰을 위한 모델 시스템을 제작하였다. 우선 Si 기판 위에 지지체 물질과 PMMA(poly methyl

methacrylate)를 순차적으로 증착한 후 EBL(electron beam lithography) 식각을 통해 지지체 위에 올려질 Fe 산화물의 크기 및 위치를 정밀하게 제어하였다. 나노입자 형태로 크기가 제어된 Fe 산화물이 지지체의 원하는 위치에 성공적으로 올려지고 나면, EBL 식각을 통해 PMMA 상에 코팅된 Fe계 산화물 및 잔여 PMMA를 제거하였으며, 이후 같은 방식으로 Pt 나노입자의 크기 및 위치를 제어하였다.

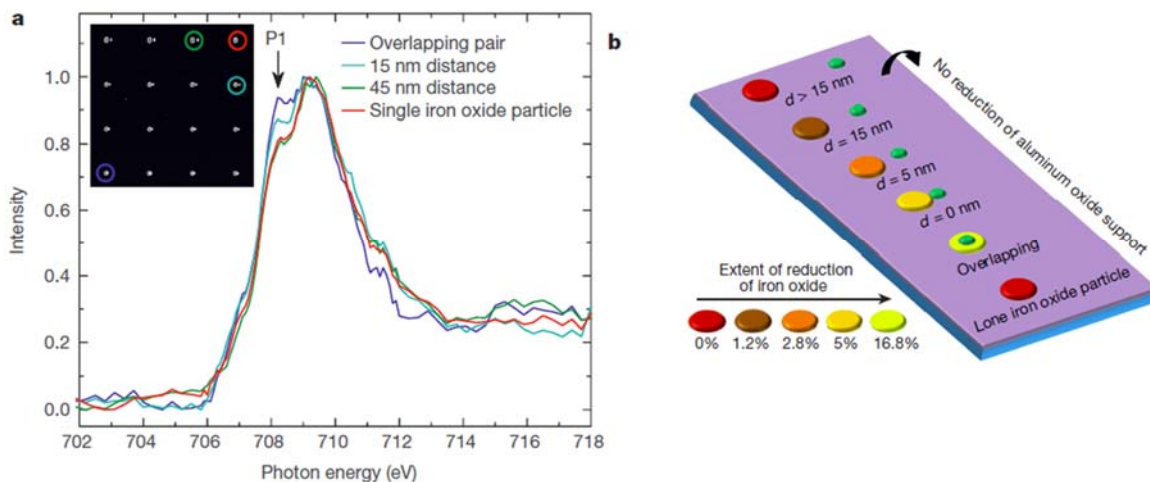


[그림 1] 취리히 연방공대의 van Bokhoven 교수 연구진이 고안한 hydrogen spillover 규명용 촉매 모델 시스템의 구조 및 원리[8]: (a) 작동 원리, (b) 구조, (c) Al 산화물 지지체 모델 시스템의 SEM(scanning electron microscopy) 사진(스케일 바: 500 nm), (d) (c)의 SEM 사진에서 초록색 부분의 확대 사진(스케일 바: 25 nm), (e) (c)의 SEM 사진에서 빨간색 부분의 확대 사진(스케일 바: 25 nm), (f) X-PEEM(X-ray photoemission electron microscopy) 사진



[그림 2] 취리히 연방공대의 van Bokhoven 교수 연구진이 고안한 hydrogen spillover 규명용 촉매 모델 시스템의 제작 방식[8]: (a) 평면 설계도, (b) Ti 산화물 지지체 모델 시스템의 SEM 사진(스케일 바: 500 nm), (c) 제조 순서 개략도

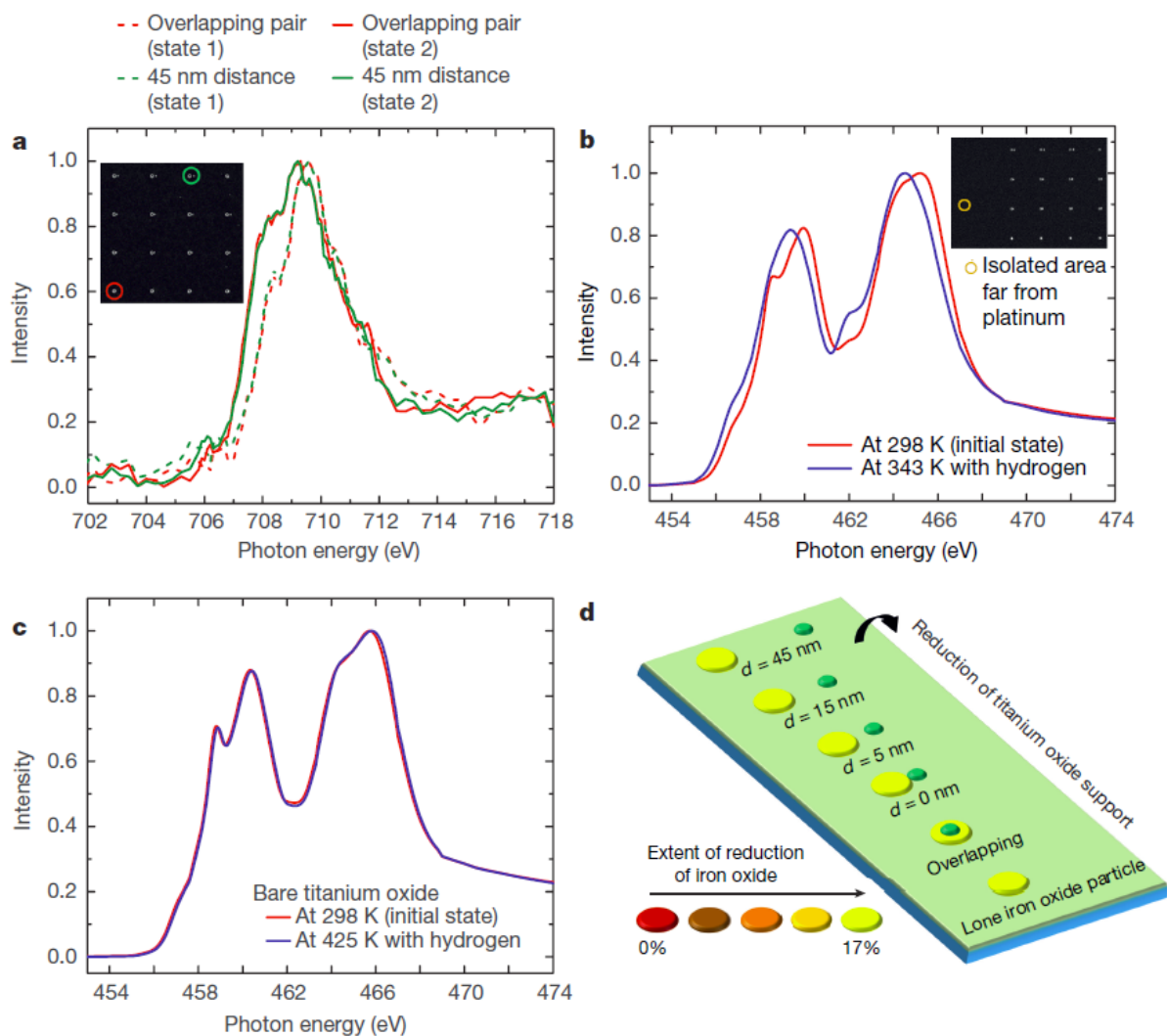
3. Al 산화물 지지체 및 Ti 산화물 지지체 상에서 Hydrogen Spillover 비교



[그림 3] 취리히 연방공대의 van Bokhoven 교수 연구진이 고안한 촉매 모델 시스템을 이용하여 Al 산화물 지지체 상에서 hydrogen spillover를 관찰한 결과[8]: (a) Fe L₃ edge XAS 스펙트럼, (b) d 값 증가에 따른 Fe 산화물의 환원도 변화

취리히 연방공대의 van Bokhoven 교수 연구진이 고안한 촉매 모델 시스템을 이용하여 Al 산화물 지지체 및 Ti 산화물 지지체 상에서의 hydrogen spillover를 관찰한 결과를 그림 3 및 그림 4에 각각 나타내었다[8]. Hydrogen spillover 현상은 1×10^{-5} mbar 및 343 K의 수소 분위기에서 관찰하였다. Pt와 Fe 산화물이 서로 겹쳐있는 경우에는 지지체의 유형에 관계없이 Fe 산화물의 환원도가 약 17%로 거의 동일한 값을 나타내었는데, 이는 Pt 입자에서 발생한 hydrogen spillover가 지지체를 경유하지 않고 Fe 산화물에 직접 작용했기 때문이다. Fe 산화물의 환원도는 실험적으로 얻어진 Fe L₃ edge XAS 스펙트럼(그림 3a 및 4a 참조)을 표준물질(Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO, Fe)의 스펙트럼에 대입하여 linear combination fitting을 통해 계산할 수 있다. 그러나 Pt와 Fe 산화물이 서로 떨어져 있는 경우에는 지지체의 유형에 따라 hydrogen spillover에 의한 Fe 산화물의 환원이 큰 차이를 나타내었다. 지지체로 Al 산화물을 사용한 경우에는 d가 증가함에 따라 Fe 산화물의 환원도가 급격히 감소하였는데, d = 45 nm인 경우에는 hydrogen spillover에 의한 Fe 산화물의 환원 효과가 전혀 없는 것으로 관찰되었다(그림 3). 반면 지지체로 Ti 산화물을 사용한 경우에는 d 값에 관계없이 Fe 산화물의 환원도가 약 17%로 일

정하게 나타났는데, 이는 Ti 산화물 상에서는 Pt와 Fe 산화물이 겹쳐있는 경우와 비슷한 수준으로 hydrogen spillover가 효과적으로 발생함을 의미한다(그림 4). Ti 산화물 상에서 hydrogen spillover가 효과적으로 발생함은 그림 4b, 4c의 Ti $L_{2,3}$ edge XAS 스펙트럼을 통해서도 확인할 수 있다.



[그림 4] 취리히 연방공대의 van Bokhoven 교수 연구진이 고안한 촉매 모델 시스템을 이용하여 Ti 산화물 지지체 상에서 hydrogen spillover를 관찰한 결과[8]: (a) Fe L_3 edge XAS 스펙트럼, (b, c) Ti $L_{2,3}$ edge XAS 스펙트럼, (d) d 값 증가에 따른 Fe 산화물의 환원도 변화

4. 시사점 및 전망

취리히 연방공대의 van Bokhoven 교수 연구진이 금년도 Nature지에 게재한 결과는 종래에 규명하지 못했던 비환원성 지지체 상에서의 hydrogen spillover 현상을 규명했다는 점에서 의미가 있다고 할 수 있다. 특히 반도체 제작 등에서 사용되는 nanofabrication 방식을 응용하여 hydrogen spillover 관찰을 위한 모델 시스템을 제작한 것이 매우 참신하다고 판단된다. 이는 반도체 강국인 우리나라에 시사하는 바가 매우 크다고 할 수 있으며, 향후 우리나라에서도 반도체 분야와의 기술융합을 통해 촉매 기술의 혁신적인 진보가 가능할 것으로 기대해 본다.

5. 참고문헌

- [1] S. Khoobiar, J. Phys. Chem. 68 (1964) 411.
- [2] W.C. Conner and J.L. Falconer, Chem. Rev. 95 (1995) 759.
- [3] S.K. Beaumont et al., Nano Lett. 14 (2014) 4792.
- [4] L.R. Merte, et al., Science 336 (2012) 889.
- [5] M.D. Marcinkowski et al., Nat. Mater. 12 (2013) 523.
- [6] J. Im et al., Nat. Commun. 5 (2014) 3370.
- [7] S.S.E. Collins et al., ACS Nano 9 (2015) 7846.
- [8] W. Karim et al., Nature 541 (2017) 68.