

촉매 나노입자의 형상 및 크기 의존성

한국에너지기술연구원
이승재

나노 촉매는 다양한 유/무기 반응을 위한 촉매에 사용하기 위한 나노입자와 관련하여 빠르게 성장하는 분야이다. 2004년 말까지 이 분야에 대해 2800 개 이상의 논문이 발표되었으며, 지난 십년간 지수 함수적으로 성장해 오고 있다. 알코올 환원, 수소 환원, sodium borohydride 환원과 같은 화학적 환원법이 콜로이드 형태의 금속 나노입자를 합성하는데 주로 사용되는 방법이다. 전기화학적 방법, 광화학적 방법, 초음파화학적 방법 등과 같은 방법들도 조금씩 사용되기도 하였다. 많은 여러 종류의 안정화제가 콜로이드 형태의 금속 나노입자를 합성하기 위한 capping 제로 사용되었으며, 여기에는 고분자, dendrimer, block copolymer micelle, 계면활성제 등이 있다. 담지된 금속 나노 촉매들은 지지체에 콜로이드 형태의 금속 나노 촉매를 흡착시키거나 지지체 위에 나노입자를 grafting 시켜 제조되고 있다. 또한 담지된 금속 나노 촉매들은 전자빔을 이용한 lithography에 의해 제조되기도 한다. 콜로이드 형태나 담지된 형태의 금속 나노 촉매는 산화반응, cross-coupling 반응, 전자 전달 반응, 수소 첨가 반응, 연료 전지 반응과 같은 다양한 형태의 반응에 사용되고 있다.

전이금속의 나노입자들이 부피에 대한 높은 면적비를 가지고 높은 표면 에너지를 가짐에 따라 표면의 원자들이 높은 활성을 띠게 되어 촉매로서의 사용이 주목되고 있다. 그러나 매우 높은 활성을 가지는 표면 원자들 때문에 나노입자가 촉매 반응이 일어나는 동안 불안정해 질 수 있다. 이에 따라 표면의 원자들이 활성을 갖게 되면 촉매 반응이 일어나는 동안 전이금속 나노입자들의 크기와 모양이 변하는지 의문이 생기게 된다. 또한 이러한 전이금속 나노입자를 재활용할 수 있는 지에 대한 문제가 야기된다.

촉매와 재활용 후에 나노입자들의 특성에 대한 연구는 소수에 불과하며, 이와 관련된 연구에서는 콜로이드 형태의 나노입자들의 크기 분포가 수소 첨가 반응, 산화 반응, carbonylation 반응에 대해서 이루어졌다. 콜로이드 형태의 로듐 나노입자를 arenes의 수소첨가에 이용한 경우, 나노입자의 평균 크기가 반응 후에도 변하지 않는 것으로 관찰되었다. 그러나 이 경우 나노입자의 형태의 변화에 대한 관찰이 수행되지 못하였다. 백금 나노입자를 ethyl pyruvate의 enantioselective hydrogenation에 사용한 경우에는 반응 후에 나노입자들이 보다 단일 분산된 형태를 가지는 것으로 나타났다. 팔라듐 나노입자들이 낮은 농도에서 사용될 경우에도 반응 후에 단일 분산된 결과를 얻었다. 그러나 높은 농도에서는 촉매 반응 후에 나노입자들이 심하게 aggregation되는 현상이 관찰되었다. 로듐 나노입자들을 이용한 메탄올의

carbonylation에서는 반응이 일어나는 동안 나노입자의 크기가 증가하였다. L-sorbose의 산화반응에서는 백금 나노입자가 반응 후 더 커지는 것으로 나타났으며, 이러한 크기 증가는 L-sorbose에 의해 백금 나노입자들이 느리지만 계속적으로 혼원되기 때문으로 설명되었다. 그러나 여기에서는 이러한 변화에 대한 원인에 대해 자세한 조사가 이루어지지 못하였으며, 따라서 Ostwald ripening이 일어날 수 있는 가능성도 있다.

콜로이드 용액에서 금속 나노입자들에 의해 일어나는 촉매 반응에서는 나노입자들의 크기가 변하는 원인과 반응 혼합물에 존재하는 각각의 화학물질에 대한 역할, 나노입자의 크기와 모양의 변화가 재활용시 촉매 활성에 미치는 영향 등에 대해서는 자세히 조사되지 못한 점이 있다. 특히 촉매 반응 후 콜로이드 형태의 금속 나노입자들에 대한 모양 변화가 촉매 기능에 어떻게 영향을 미치는지에 대해서는 연구가 이루어지지 않았다. 이러한 연구는 촉매 반응의 반응 기구에 대한 정보를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 보다 나은 촉매를 디자인할 수 있는 정보를 제공한다.

문헌 상으로는 나노입자를 촉매 반응에 재활용할 수 있는지에 대한 연구가 많이 이루어지지 않았다. 재활용 촉매로서의 전이금속 콜로이드에 대한 한 리뷰에서는 나노입자의 재활용에 대해 체계적으로 연구되거나 금속 콜로이드 문헌에 발표되지 않았음이 지적되었다. Alkene의 수소첨가 반응, Aryl halide와 n-butylacrylate 사이의 Heck 반응, olefin의 수소첨가 반응, 불포화된 지방산 에스테르의 수소첨가 반응에서 재활용된 나노입자의 촉매 활성에 대한 연구가 있지만, 나노입자의 안정성에 대해서는 조사되지 않았다. 반응 중 나노입자의 크기와 모양에 대한 변화에 따라 금속 나노입자의 안정성과 재활용성이 달라질 수 있으므로 이에 대한 연구가 매우 중요하다.

Tetrahedral, cubic, truncated octahedral 등과 같이 여러 형태의 백금 나노입자를 합성하는 방법은 1996년에 처음 발표되었다. 최근에는 tetrahedral, cubic, nanowire, tetrapod 등과 같이 다양한 형태의 백금 나노를 합성하는 방법에 대한 관심이 높아지고 있다. Tetrahedral 백금 나노입자를 합성하기 위해서는 PVP (mw=360000)와 potassium hexachloroplatinate 전구체 염을 사용하는 수정된 형태의 수소 환원법이 개발되었다. Oxalate가 씌워진 cubic 형태의 백금 나노입자 또한 수소 환원 방법으로 합성된다. 이들 수소 환원법을 수정하여 PVP (polyvinylpyrrolidone)가 씌워진 tetrahedral 백금 나노입자가 합성될 수 있다. 또한 수소 환원법을 수정하면, polyacrylate가 씌워진 cubic 형태의 백금 나노입자를 만들 수 있다. 백금 nanowire와 tetrapod 등은 ethylene glycol 환원법을 수정하여 capping 제로 PVP를 사용하여 얻을 수 있다.

Truncated octahedral 백금 나노입자는 전자 전달 촉매 반응에 사용되고 있으며, cubic 형태의 백금 나노입자는 oxalate의 분해에 사용되고 있다. Tetrahedral 백금 나노

입자는 (111)면으로 구성되어 있으며, 날카로운 corner와 edge를 가지고 있다. Cubic 형태의 백금 나노입자는 (100)면으로 구성되어 있으며, tetrahedral의 경우만큼 날카로운 corner와 edge를 가지고 있지 않다. 구형의 백금 나노입자는 실제로 거의 구형에 가까워서, 수많은 (111)과 (100) 면들로 구성되어 있으며, 이들 면의 경계에 corner와 edge를 가지고 있다.

Hexacyanoferrate (III) ion과 thiosulfate ion 사이의 전자 전달 촉매 반응에서는 citrate가 씌워진 구형의 금 나노입자나, water-in-oil microemulsion에서 합성된 구형의 백금 나노입자, polyacrylate로 씌운 truncated octahedral 백금 나노입자 등이 사용되었다. 수정된 수소 환원법으로 합성된 tetrahedral 백금 나노입자의 평균 크기는 4.8 ± 0.1 nm이고, cubic 백금 나노입자의 평균 크기는 7.1 ± 0.2 nm, 구형 백금 나노입자의 평균 크기는 4.9 ± 0.1 nm이었다. 이들 나노입자들을 실온의 pH 7에서 전자 전달 촉매 반응에 사용하였을 때, 시간에 따라 420 nm에서 hexacyanoferrate (III) ion의 흡수가 사라지는 것을 흡수 분광법으로 측정하여 반응 속도를 조사하였다. 이러한 방법으로 여러 온도에서 반응 속도 상수를 측정하여 활성화 에너지를 결정하였으며, 나노입자의 모양에 따른 반응성은 이 활성화 에너지에 의해 결정되었다.

40분보다 긴 반응 시간에서 얻어진 활성화 에너지에서는 반응성의 차이가 나노입자의 corner와 edge의 원자들이 용해되어 일어나는 모양의 변화와 관련되었다. 그러나 상대적으로 짧은 반응시간에서는 나노입자의 모양 변화가 관찰되지 않았다. 따라서 각각의 모양에 따른 나노입자의 활성화 에너지는 짧은 반응시간에 얻어진 결과를 이용하였으며, 그 결과 tetrahedral 백금 나노입자가 가장 낮은 활성화 에너지를 나타내었고 cubic 백금 나노입자가 가장 높은 활성화 에너지를 나타내었다.

나노입자의 평균 크기가 서로 다르게 나타남에 따라 corner와 edge에 대한 표면 원자 비율에 대해 계산되었다. 이러한 계산은 나노입자의 크기와 모양에 대한 정보를 포함하므로 보다 정확한 지침이 될 수 있다. 이들 계산을 위해서는 tetrahedron 모델, cubic 모델, cubo-octahedron 모델이 사용되었으며, 특히 cubo-octahedraon 모델은 구형 백금 나노입자에 대한 계산을 위해 사용되었다. 그 결과 PVP가 씌워진 tetrahedral 백금 나노입자가 corner와 edge에 가장 많은 표면 원자를 가지고 있으며, 활성화 에너지는 가장 낮은 것으로 나타났다. 이것은 tetrahedral 백금 나노입자가 가장 촉매적으로 활성을 가지는 것을 나타낸다. Polyacrylate가 씌워진 cubic 백금 나노입자들은 corner와 edge에 가장 낮은 표면 원자들을 가지고 있으며 활성화 에너지도 가장 높은 것으로 나타나 촉매 활성이 가장 낮았다. 또한 25 °C에서 얻어진 각각의 나노입자의 반응 속도 상수들을 corner와 edge에 존재하는 표면 원자의 비율에 대해 나타내었을 때, tetrahedral 백금 나노입자가 가장 높은 반응 속도 상수를 나타내었다.

한편, 이를 동안의 전자-전달 반응에서 PVP-capped tetrahedral, polyacrylate-capped cubic, PVP-capped spherical 백금 나노 입자들의 형태가 어떻게 변하는지 관찰되었다.

Tetrahedral과 cubic 형태의 백금 나노입자들은 장시간의 반응 후 corner와 edge에서 백금 원자들이 용해되어 뒤틀린 구조의 나노입자를 형성하였다. 이러한 형태의 변화는 cubic 형태의 백금 나노입자에서 보다 tetrahedral 형태의 백금 입자에서 더 빠르게 일어났으며, 이는 tetrahedral 백금 나노입자에 부족한 corner와 edge가 많이 존재하기 때문으로 보인다. 반응 시간에 따른 속도식과 활성화 에너지를 얻은 결과, 나노입자의 형상이 변화함에 따라 활성화 에너지의 변화가 관찰되었다. Tetrahedral 형태와 cubic 형태의 백금 나노입자들은 표면 에너지가 가장 낮은 spherical 형태의 백금 나노입자처럼 거동하게 된다. 따라서 앞선 결과와 결합하여 보면, 비교되는 크기의 나노입자들에서 spherical 형태의 나노입자들이 적절한 정도의 촉매 활성을 보이면서 가장 안정한 것으로 나타났다.

전자-전달 반응을 1회와 2회 반복한 후, tetrahedral 형태와 cubic 형태의 백금 나노입자들의 모양 분포를 측정된 결과, 1회 반복 후에는 뒤틀린 형태의 tetrahedral 백금 나노입자들이 지배적이었으나, 2회 반복 후에는 뒤틀린 형태의 cubic 백금 나노입자들이 지배적이었다. 이는 또한 cubic 백금 나노입자들에서 보다 tetrahedral 백금 나노입자들에서 더 빨리 모양 변화가 일어나는 것을 나타낸다. 그 결과 tetrahedral 백금 나노입자들이 cubic 백금 나노입자들 보다 민감하여 모양 변화가 일어나기 쉽다. 또한 전자-전달 반응 전후의 백금입자들에 대한 사진에서는 반응 후 cubic 백금 나노입자들에서 보다 tetrahedral 백금 나노입자들에서 뒤틀린 형태가 더 많이 관찰되었다.

각각의 반응물에 대한 백금 나노입자들의 영향을 조사하기 위해, 먼저 tetrahedral 백금 나노입자와 cubic 백금 나노입자를 hexacyanoferrate (III) ion에 노출시켰다. 양쪽 형태의 백금 나노입자들에서 모두 corner와 edge 원자들의 심한 뒤틀림이 관찰되었으나, tetrahedral 백금 나노입자에서 보다 빠른 corner와 edge 원자들의 용해가 일어났다. hexacyanoferrate (III) ion은 나노입자의 corner와 edge를 공격하여 백금 원자를 녹여낸 다음 CN⁻ 리간드와 착화합물을 형성하는 것으로 보인다. 이러한 현상은 백금 착화합물의 안정화 상수가 철 착화합물의 것보다 10 차수 정도 높기 때문인 것으로 설명될 수 있다. 나노입자들이 thiosulfate ion에 노출될 경우에는 tetrahedral 형태와 cubic 형태의 백금 나노입자들 모두 안정성을 유지한다. 이러한 관찰 결과는 전자-전달 반응 메커니즘에서 나노입자의 표면에 붙어있는 thiosulfate ion이 용액 속의 hexacyanoferrate (III) ion과 반응하는 과정이 포함되는 것을 나타내며, 전체적으로는 반응의 메커니즘이 나노 촉매의 모양에 의존하지는 않는 것을 의미한다.

참고문헌

- R. Narayanan and M.A. El-Sayed, "Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability", J.Phys.Chem. B 2005, 109, 12663-12676.