

나노촉매 (Nanocatalysis)

한국에너지기술연구원

이승재

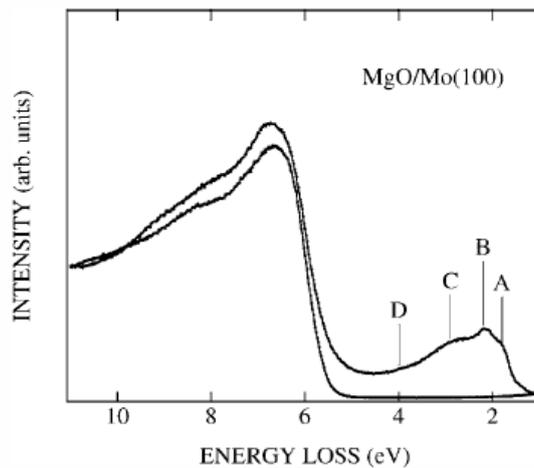
“촉매 (catalysis)”라는 말은 반응물의 일부로 참여하지 않는 첨가물로 인해 화학 반응의 진행이 영향을 받는 경우에 대해 분류하기 위해 1836년 Berzelius에 의해 처음 소개되었다. 그 이래로 촉매 공정에 대한 분자적 이해를 위해 금속 표면이나 산화물 표면위에 담지된 금속 입자들을 이용한 모델 촉매가 소개되었다. 그러나 오늘날 사용되고 있는 대부분의 촉매들은 금속이나 세라믹을 “혼합하고 구워 (shaking and baking)” 만들고 그 결과물이 반응과 생성물에 어떻게 영향을 미치는지 관찰하는 시행착오를 거쳐 발견되었다. 나노 시대로 진입해 감에 따라 다른 접근 방법들이 나타나고 있다. 사실 나노기술은 새로운 성질이나 형상의 개발뿐만 아니라 나노 스케일에서 제어 가능한 시스템과 장치, 기능성 물질 등을 만들어 내는 기술로 정의된다. 나노 촉매라 불리우는 나노 시대의 촉매는 원자 단위로 형상을 만들어간다. 나노 촉매를 만들어가는 여러 접근 방법에는 self-assembly, nanolithography, 혹은 나노 기술의 기초 구성물을 이용한 nanoarchitecturing 등이 있다.

나노 촉매는 대개 다음의 두 가지 조건을 충족시켜야 한다. 먼저, 나노 촉매의 활성을 갖는 부분에서는 원자의 전자가 매우 제한되어 있다. 따라서 벌크 상태의 성질에서는 나타나지 않는 물리적, 화학적 성질이 나타나게 된다. 이러한 조건은 나노 미터의 길이 단위나 이보다 작은 클러스터/입자에서 실제로 나타난다. 두번째로 나노촉매는 제어된 방식으로 디자인된다. 예를 들어, 원자 클러스터는 크기에 따라 벌크 상태에서와는 다른 독특한 전자적, 자기적, 화학적 성질을 나타낸다. 보다 큰 입자나 넓은 고체 표면에 담지된 입자들과는 달리, 지지체 물질의 특정 위치에 흡착된 작은 클러스터는 본래의 성질에서 크게 변화되며, 특히 클러스터가 전하를 띠 때 크게 일어난다. 나노 촉매에서는 양자 크기 효과가 두드러지게 나타나며, 구조적 유동성이 나타난다. 나노 촉매를 원자 수준에서 디자인함으로써, 화학적 활성과 특이성, 선택성등을 조절할 수 있다. 이를 위해서는 불순물의 원자를 주입하거나 클러스터-지지체 간의 힘을 제어하여 클러스터를 조절하고, 클러스터 전하의 조절과 자기적 성질을 변화시키는 방법이 있다. 완전히 다른 접근 방식에서는 촉매 반응이 나노 장치에서 일어나도록 할 수 있다. 여기에서는 장치의 potential을 변화시킴으로써 반응에 포함되는 지역적인 전자 에너지를 조절할 수 있다. 한 예로 반응물에 STM의 팁을 가깝게 접촉시키는 방법이 있다.

여기서는 산화물 표면에서의 point defects가 나노촉매로 작용하는 현상에 대해 살펴보고자 한다.^[1] 최근 리뷰에서 Pacchioni 는 산화물 표면에 있는 point defect에 대해 상세히 분류하였다. 불규칙성에 따라 네 가지의 종류로 분류되는데, low-

coordinated site, divacancy, impurity atom, surface vacancy 이다. 여기서 마지막의 범주에는 V center로 표시되는 cation vacancy와 color center 혹은 F center (color가 독일어로 farbe 임)로 불리는 oxygen vacancy가 포함된다. 보다 넓은 개념에서는 F center가 anion vacancy에 잡혀있는 전자로 정의 되며, 화학적, 방사선적으로 유도된 알칼리 할로겐 화합물의 착색을 설명하기 위해 처음 소개되었다. MgO와 CaO와 같은 2가의 산화물에서는 두 종류의 F center 가 존재한다. 두 개의 전자를 포함하는 vacancy는 F center라고 불리며, 한 개의 전자를 갖는 것은 F⁺ center라고 불린다. 이들 양쪽 vacancy에서는 모두 결정의 Madelung potential에 의해 전자들이 제한된다. 따라서, F/F⁺ center는 두 개/한 개의 전자가 나노미터 길이의 양자 상자에서 움직이는 것으로 표현된다. 즉, F/F⁺ center는 전자를 제한하는 시스템으로 앞서 언급한 나노 촉매의 예로 보여진다.

최근 F center의 독특한 화학적 활성에 대해 연구되었다. 이론적, 실험적 연구에 따르면, MgO 박막에서의 메탄을 분해 촉매 반응이 표면의 oxygen vacancy에서 일어나는 것으로 나타났다. 이들 박막에서는 Mg 증발 속도와 산소 배경 압력과 같이 제조 방법에 따라 oxygen vacancy가 다르게 생성된다. 이같이 제조 조건에 따라 Mg 증발속도가 0.3-0.5 ML/min이고, 산소 압력이 5×10^{-7} torr일 때는 defect-poor 박막이, Mg 증발속도가 2-5 ML/min이고, 산소 압력이 10^{-6} torr일 때는 defect-rich 박막이 형성된다. 양쪽 박막이 각각 1200K와 840K에서 10분 동안 열처리되었다. Auger electron spectroscopy (AES) 측정 결과 마그네슘과 산소가 일대일의 비로 존재하고 불순물이 전혀 포함되어 있지 않은 것으로 나타났다. 두께는 AES 피크 세기와 XPS로 측정한 결과 10개의 단분자층 정도로 되어 있는 것으로 나타났다. 두 개의 박막은 electron energy loss spectroscopy (EEL)로도 조사되었다 ([그림 1] 참고).

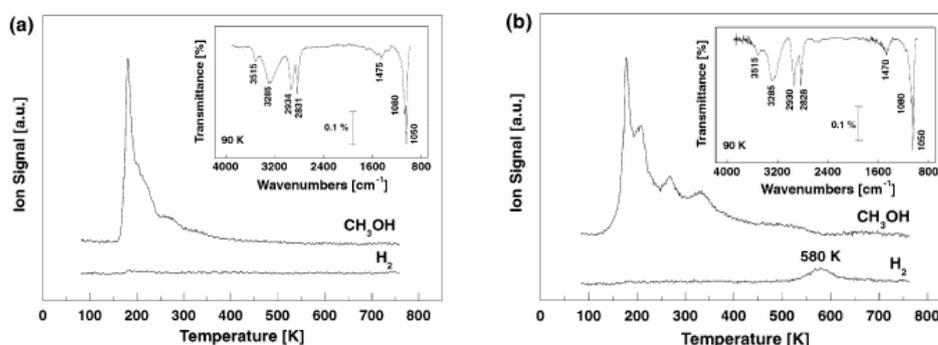


[그림 1] EEL spectra of a 20 ML MgO/Mo(100) thin film epitaxially grown at 500 K Mo(001) substrate temperature by evaporating Mg in an O₂ partial pressure of 1×10^{-6} mbar using deposition rates of 0.1–1 ML min⁻¹: (a) as-grown, (b) after additional deposition of 5 ML of Mg

at 300 K and heating of the sample to 580 K for 1 min, curves A–D show characteristic losses.^[2]

EEL 스펙트라에서 약 6eV의 손실을 나타내는 defect-poor film과는 달리, defect-rich film의 EEL 스펙트라에서는 MgO밴드갭 사이에 놓여있는 1-4eV에서 손실을 나타내었다. 이러한 결과는 이전에도 관찰되었으며, 큰 클러스터 모델을 이용하는 first principle 계산에 따르면, 평평한 테라스, 스텝, 킥 등 여러 배위 상태에 있는 중성의 표면 F center에 대한 전이 특성 때문에 일어나는 것으로 보인다. 이들 oxygen vacancy의 밀도는 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 보다 큰 것으로 추측된다.

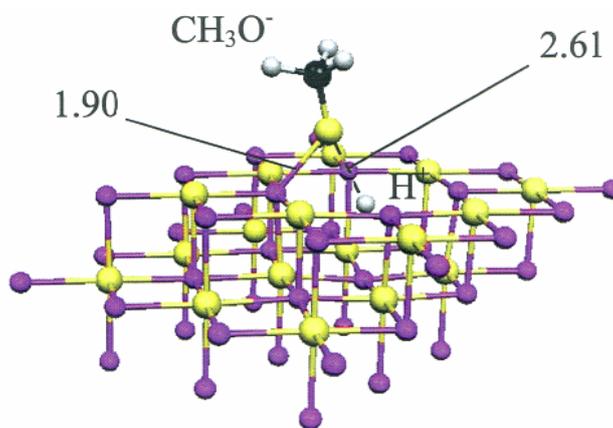
메탄올과 defect-poor 와 defect-rich 박막간의 상호작용은 탈착 실험 (TDS)를 통해 조사되었다 ([그림 2] 참고).



[그림 2] Thermal desorption spectra of CH₃OH and H₂ on (a) defect-poor MgO(100)/Mo(100) thin films, and (b) defect-rich MgO(100)/Mo(100) thin films after a dosage of about 6 L of CH₃OH at 90 K. Note that desorption of H₂ at 580 K is observed only on defect-rich thin films. The inserts report FTIR spectra recorded at 90 K after dosage of about 6 L of CH₃OH on (a) defect-poor MgO(100)/Mo(100) thin films, and (b) defect-rich MgO(100)/Mo(100) thin films.^[3]

양쪽 박막에 대해 물리적으로 흡착된 메탄올이 180K의 온도에서 탈착되는 결과가 주를 이루었다. Defect-poor 박막에서는 화학흡착된 소량의 메탄올이 350K에서 탈착되었다. Defect-rich 박막에서는 화학흡착된 메탄올이 200K, 260K, 340K의 세 온도에서 탈착되었으며, 소량이 500K에서 탈착되는 현상이 재현성있게 나타났다. 가장 중요하게는 defect-rich 박막에서만 580K에서 수소가 탈착되었다는 점이다. 90K에서 조사된 대응되는 IR 스펙트라를 살펴보면, 물리흡착되는 메탄올이 주로 존재하는 것으로 확인되었다. Defect-poor 박막에 대해서는 메탄올에 해당되는 대부분의 피크들이 180K와 200K 사이에서 사라지는 것으로 관찰되었으며, 이는 TDS의 결과와 일치한다. 약 400K의 온도까지는 CH₃-와 C-O에 해당하는 피크가 관찰되었다. 이들의 피크 세기는 온도가 증가함에 따라 감소하였으며, 이 피크는 화학흡착한 메탄올에 해당하는 것으로 보였다. Defect-rich 박막에서도 TDS 결과와 일치하는 IR 스펙트라를 얻었다. 200K 전에 물리흡착된 메탄올이 탈착되며, 화학흡착된 메탄올이 360K까지

분명하게 나타났다. 보다 높은 온도에서는 1070-1085 cm^{-1} 에서 명확한 피크가 관찰되었다. 한가지 흥미로운 점은 이 피크가 사라지는 현상이 580K에서 표면으로부터 탈착하는 수소와 관련있다는 것이다. 이론적 연구에 따르면, 이 피크는 F center의 공동에 잡혀있는 양성자에 해당하였다. 계산 결과에 따르면, F center는 메탄올을 CH_3O 그룹과 F center에 흡착된 H^+ 이온으로 쉽게 해리시킨다. 이 흡착된 양성자가 $\text{Fs}/\text{H}^+ \rightarrow \text{Fs}^+ + \text{H}$ 와 같이 중성의 수소 원자로 해리되기 위해서는 4.1 eV의 에너지가 필요하므로 매우 강하게 흡착된다. 이는 표면으로부터 수소 탈착을 관찰하기 위해서 극복해야 할 장벽으로 추정된다. 일단 수소 원자가 F center로부터 떨어져나가면, 표면 위에서 빠르게 확산되어 나간다. 사실 수소 원자가 테라스에 존재하는 O_{5c} 이온과 결합하는 에너지는 약 0.5 eV이다. 확산은 결과적으로 두번째 수소 원자와 재결합하여 수소 분자를 형성한다. 이 수소 분자가 MgO의 테라스에 약하게 붙어있다가 580K에서 갑자기 탈착하는 것으로 보인다. 흡착된 수소가 고립된 형태에서는 830-950 cm^{-1} 에서 강한 피크가 나타나며, [그림 3]에서와 같이 화학흡착하여 착화합물을 형성하면 1030 cm^{-1} 에서 강한 피크를 준다. 그러므로 안정한 화학종은 oxygen vacancy에 있는 수소 원자인 것으로 보인다.



[그림 3] Model of an oxygen vacancy at a terrace. Chemisorbed CH_3OH ($\text{CH}_3\text{O}^- \text{H}^+$) on $[\text{O}_{17}\text{Mg}_{18}\text{ECP}_{23}]$.^[3]

결론적으로 서로 다른 defect 밀도를 가지는 MgO 박막에 흡착된 메탄올에 대한 이론적, 실험적 연구를 통해, MgO의 반응성을 나타내는 표면 활성점을 확인할 수 있었다. 비활성의 테라스에서는 단지 물리흡착만이 관찰된다. 분자적 화학흡착과 활성화, 해리는 불규칙적인 활성점에서 일어난다. 가장자리와 스텝에 위치한 이온들의 저배위된 Mg-O 쌍이 메탄올을 강하게 활성화시켜 해리시킨다. 메탄올은 CH_3^+ 와 OH^- 로 해리되기 보다는 CH_3O^- 와 H^+ 의 형태로 흡착되는 것으로 보인다. 이 화학종

들은 350K까지의 온도에서 표면에 안정적으로 존재하며, defect-poor 박막에서의 TDS 결과를 설명해 준다. F center를 가지는 defect-rich 박막에서는 O-H 결합이 선택적으로 해리되어, 고온에서 수소 분자로 탈착된다. 이와 같이 F center로 불리는 oxygen vacancy center가 나노촉매로 작용한다.

참고문헌

- [1] S. Abbet and U. Heiz, "Nanocatalysis", in *The chemistry of nanomaterials*, eds. C.NR. Rao, A. Müller and A.K. Cheetham, Wiley-VCH, 2004.
- [2] U. Heiz and W.-D. Schneider, "Nanoassembled model catalysts", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) R85-R102.
- [3] C.D. Valentin, A. D. Vitto, G. Pacchioni, S. Abbet, A.S. Wo1rz, K. Judai, and U. Heiz, "Chemisorption and Reactivity of Methanol on MgO Thin Films", *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11961-11969.