

# Multi-scale catalyst design<sup>1</sup>

한국에너지기술연구원  
이승재

최근 Liu는 리뷰 논문을 통하여, 촉매 디자인을 위한 다중 스케일의 분석과 전략을 통해 촉매 디자인에 대한 견해를 전반적으로 살펴보고 서로 다른 스케일에서의 디자인이 촉매 반응 공정의 성능에 어떻게 영향을 미치는지 고찰하였다. 촉매 디자인에 대한 스케일을 반응기 수준, 촉매 입자 수준, 고유의 촉매 사이트 혹은 구조의 수준으로 구분하고 있다. 각 스케일에서의 분석을 통해 촉매 디자인의 한계와 효과를 명확히 하고 촉매 연구, 개발, 실용화 등의 전반에 있어 도움을 주고자 하였다. 따라서 이 리뷰 논문 중 고유의 촉매 사이트 혹은 구조의 수준에서의 촉매 디자인을 요약, 소개하고자 한다.

반응기와 촉매 입자 수준에서의 촉매 디자인은 대개 물질 전달과 유체역학의 원리에 기초하여 이루어지고 있다. 고유의 촉매 활성과 선택성을 향상시키기 위해서는 촉매 물질 자체의 개선이 필요하다. 전통적으로 새로운 촉매의 조성 및 활성 구조에 대한 발견은 연구자의 직관과 시행착오적 실험적 접근법에 의존하여 왔다. 따라서 촉매 연구는 이론적 설명에 기반한 촉매의 디자인을 위해 오랜 기간 노력해 오고 있다.

3-D 촉매 디자인이라는 것은 촉매 표면이나 활성점을 기존의 2-D적인 관점 대신 실제 3-D의 관점으로 해석하는 전략이다.

## 1. 촉매 물질의 3-D 형상 및 크기 최적화

이러한 디자인의 접근 목적은 주어진 촉매 물질의 단위 질량(혹은 부피)당 활성점의 밀도를 향상시키는 것이다. 최근 진행된 연구에 따르면 나노미터 수준에서 물질의 조성 및 구조를 조작함으로써 촉매의 활성을 극적으로 개선시킬 수 있는 것으로 나타났다. 일반적으로 XRD에서 검출되는 큰 촉매 입자나 결정은 단위 부피당 촉매 활성이 입자 크기가 증가함에 따라 감소한다. 그러나 원자와 결정 크기 사이의 촉매 거동에 대해서는 명확히 밝혀지지 않고 있다. 기존의 개념에서는 촉매 금속이 고분산 되었을 때 높은 촉매 활성을 얻을 수 있었으나, 개개의 원자에서 클러스터의 형태로 크기가 커지는 범위에서는 활성이 오히려 증가할 수도 있다. XRD에 검출되지 않는 나노미터 수준의 크기에서 위의 경향에 대한 경계가 나타날 수 있다. 또한 클러스터의 촉매 활성은 개개의 구성 원자들이 함께 모여있는 방법이나 지지체의 분위기에 영향을 받을 수도 있다.

---

<sup>1</sup> Wei Liu, "Multi-scale catalytic design", Chemical Engineering Science 62 (2007) 3502-3512.

이 같은 촉매 디자인 개념이 최근 Pt 촉매에 대해 적용되었다. 기존의 시행착오적 실험 방법 대신에 활성을 갖는 Pt 촉매의 크기와 형상이 양자 화학적 계산에 의해 결정되었다. 나노미터의 스케일에서, 물질의 성질은 개개 원자들의 배열에 의해 지배되는 것으로 나타났다. 611개의 Pt 원자들이 모여 3.1 나노미터의 지름을 갖는 형태를 가질 때 가장 안정하고 활성을 나타내는 후보 물질로 선정되었다. Nebula라고 명명된 새로운 세대의 hydrotreat 촉매의 최근 개발은 이러한 방향에서 상업적으로 성공한 결과이다. Hydrotreat 공정은 수십년동안 상업적으로 사용된 공정이며, 촉매층 구조와 촉매 입자 형태, 세공 크기와 분포, 촉매 담지량 등에 있어 조금씩 최적화함으로써 개선되어 왔다. 여기에 나노-스케일의 촉매 공학을 적용하여,  $\gamma$ -알루미나에 담지된 Co와 Mo 촉매 대신에, Co와 Mo 금속산화물의 복합체를 원하는 조성과 크기로 제조함으로써, 기존의 담지 촉매에 대한 hydrodesulfurization 활성에 비해 4배 향상된 결과를 얻었다.

이러한 예들은 기존에 알려진 촉매 물질이더라도 물질의 구조를 원자 클러스터 스케일에서 조작함으로써 활성을 크게 개선할 수 있음을 나타낸다.

## 2. 촉매층의 수직 적층

대부분 이전의 촉매 모델들에서는 촉매 분포와 반응 메커니즘이 2차원적으로 다루어졌다. 촉매층의 깊이는 디자인에서 다루어져야 할 또 다른 요소이다. 서로 다른 기능을 가지는 촉매 물질들을 수직적으로 적층함으로써 독특한 성능을 얻을 수 있다. 3차원적인 촉매 디자인 개념을 적용하여, 자동차 촉매 변환기를 위한 Pd 단일의 삼원촉매를 개발하였다. 여기에는 서로 다른 조성을 가진 촉매 물질의 두 개 층이 지지체에 고착되었다. Pd 산화 활성화와 세리아 산소 저장 기능이 효과적으로 사용되면서 촉매 구조가 동시에 안정화된다. 그 결과, 기존의 비싼 Pt/Rh 촉매에 비해 이러한 Pd 단일 촉매가 탄화수소 산화와 CO 산화, NO 환원에 대한 높은 전환 활성을 나타내었다.

## 3. 나노-복합재의 계면 촉매 모델

여기에서는 다른 물질들을 조합하여 새로운 촉매 성질을 나타내도록 하는 것이다. 촉매 반응은 개개의 원자들을 복잡하게 재배열하는 과정을 포함하고 있으며, 촉매 표면이 적절한 전자적, 기하학적 구조를 가지도록 하는 것이 필요하다. 각각의 물질이 촉매 기능을 가질 수는 있지만, 그 자체가 효과적인 촉매가 될 수는 없다. 다른 성질의 물질들을 조합하는 것은 풍부한 촉매 기능을 만들 수 있다. 따라서 다른 물질들이 화학 반응을 촉매화하는 효과를 나타내기 위해서는 서로 친밀히 접촉되어야 한다.

계면 촉매의 모델로는 전이금속-플루오라이트 산화물 복합재 촉매가 있다. 한가지 주의하여야 할 것은 이러한 계면 촉매 모델은 기존의 강한 금속 지지체 계면 현

상 (SMSI)과는 다르다는 것이다. SMSI 이론은 촉매 금속의 분포와 같은 촉매 성질이 촉매 금속이 담지된 지지체 물질의 조성과 구조에 따라 달라진다는 중요한 현상을 설명하고 있다. 그러나 SMSI에서는 촉매의 중요한 기능이 아직 촉매 금속 자체에 머무르고 있다. 반면, 계면 촉매 모델에서는 다른 물질들의 복합재 전체가 활성 촉매로 간주된다. 나타나는 촉매 효과는 계면을 통한 전자적, 화학적 상호작용에 기인한다. 따라서 계면 촉매 모델이 적용되기 위해서는 나노크기의 수준에서 다른 물질들간의 긴밀한 접촉이 필요하다. 매크로 스케일에서의 기계적인 혼합은 계면 면적이 너무 적어 전자적, 화학적 상호작용을 크게 나타내지 못한다.

서로 다른 두개의 물질은 전자적 성질과 산소 이동성, 표면화학적 면에서 서로를 보완한다. CO 산화를 위한 (Cu, Au)/ceria 복합재가 이러한 현상의 좋은 예이다. CO는 탄소를 포함하는 연료를 연소시킬 때 생성되는 주요 대기 오염물질중 하나이다. 또한 CO 산화는 속도론적으로 비교적 간단하기 때문에 산화반응을 연구하는 데 좋은 모델 반응이 된다.

세리아는 실온에서 녹는점인 2400°C의 온도 범위에서 안정한 fcc 격자 구조를 가진다. 금과 구리 산화물은 세리아와 섞일수 없다. Cu-ceria와 Au-ceria는 단일의 세리아나 Au, Cu보다 CO 산화에 있어서 높은 활성을 나타낸다. 45,000v/h의 공간속도에서, Cu-ceria와 Au-ceria는 각각 80°C와 20°C에서 완전한 CO 전환율을 나타내었다. Cu-ceria의 촉매 활성은 Pt 촉매와 비교할만하거나 보다 뛰어난 것으로 나타났다. 이미 이전에도 Au/FeOx나 Au/TiO<sub>2</sub>의 저온 CO 산화에 대한 연구가 이루어졌지만, Au/ceria의 경우 간단한 결정 구조와 높은 안정성을 가지고 있어, 복합재 촉매의 상승효과를 설명하기에 매우 좋은 모델 시스템이다.

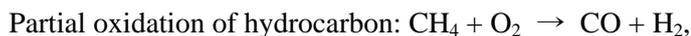
활성을 갖는 촉매들은 세리아에 담지된 나노크기의 Cu나 Au 입자/클러스터들로 구성되어 있다. 활성을 갖는 복합재 촉매를 만들기 위해서는 소량의 Cu나 Au (수 wt% 미만)로도 충분하다. 나노크기의 Cu나 Au 클러스터에 의해 생성된 대량의 계면 면적으로 두 종류의 물질사이에서 전자적, 화학적 상호작용이 크게 일어날 수 있다.

지금의 복합재 촉매가 개발되기 전에는 CuO-CrOx 촉매가 고온에서 CO 산화시키는데 가장 좋은 활성을 갖는 촉매로 간주되었다. K<sub>CO</sub>로부터 유도된 CO의 Cu-Ce-O 복합재 촉매에 대한 흡착열은 CuO-CrOx/alumina에 대한 경우 보다 높게 나타났다. 복합재 촉매에 대한 150°C에서의 상대적인 반응 속도 상수는 CuO-CrOx 촉매에 비해 4-5 차수 정도 높게 나타났다. k<sub>s</sub>로부터 유도된 복합재 촉매에 대한 활성화 에너지는 CuO-CrOx 촉매의 경우 보다 다소 낮게 나타났다. 한가지 흥미있는 점은 1at% Cu-Ce-O 복합재 촉매를 고온에서 소성하면 활성이 증가한다는 것이다. 이는 고립된 Cu 원자들이 모여 구리 클러스터를 생성하였기 때문으로 보였다.

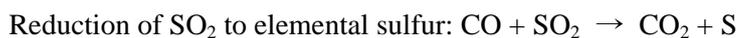
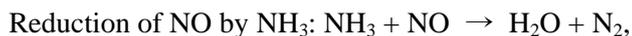
이러한 복합재 시스템에서 여러 반응에 대한 특이한 촉매 성능이 1990년대 중반부터 보고되기 시작하면서, 최근에는 연구활동이 빠르게 늘어나고 있다. 앞의 촉

매 시스템에 대해 제조, 특성분석, 반응구조 등 다양하게 연구가 이루어지고 있다. CO 산화 반응 외에도 아래의 다양한 반응에 대해 강한 상승효과가 나타나는 것으로 보고되었다.

*Hydrogen production-related applications:*



*Air pollution control-related applications:*



Cu-ceria와 Au-ceria 복합재 촉매에서 나타나는 강한 상승효과는 두가지의 기본적인 속성으로 설명된다. 첫번째로 반응에 산화시키는 하나의 분자와 환원시키는 또 다른 분자가 존재한다. 두번째로는 반응에 산소 원자가 하나의 분자에서 다른 분자로 전달되는 과정이 포함된다. 따라서 환원시키는 분자는 표면의 산소와 반응하여 표면에 산소 빈자리를 만든다. 그러면 산화시키는 분자는 산소를 표면의 산소가 결핍된 자리로 이동시킨다.

세륨 산화물은 서로 다른 종류의 반응에 대해 여러가지 표면 산소의 화학종을 제공한다. 예를들어, 메탄의 산화에서는 격자산소가 포함되는 반면, CO 산화에서는 과산화 화학종 ( $\text{O}_2^-$ )이 사용된다. 이러한 산소 화학종간의 산화/환원 사이클은 전자 전달과 산소 원자 전달 모두를 포함한다. 세륨 산화물은 전자적 전도도가 거의 없다. Au, Cu등의 전이금속을 첨가하면, 위의 전자전달이 용이해지고 또한 환원시키는 분자를 흡착할 수 있는 자리를 제공한다. 그 결과 촉매 활성을 향상시키는 상승효과를 나타내게 된다.