

# 나노결정촉매의 디자인과 합성<sup>1</sup>

한국에너지기술연구원  
이승재

최근 나노결정과 나노세공 물질의 형태로 촉매가 개발되고 있다. 이들 나노구조의 촉매들은 결정의 크기와 세공 구조, 세공 크기, 표면적, 조성의 유연성, 성분의 분산등에 매우 유리하다. 이러한 촉매들은 폭넓게 다양한 촉매 반응에 대해 우수한 활성과 선택성, 안정성 등을 제공한다. Ying의 리뷰 논문을 통해 이러한 나노구조 촉매 중 나노결정 물질들의 디자인과 합성에 관하여 살펴보고자 한다.

나노기술을 통한 “bottom-up” 방법으로 나노결정과 나노세공 물질의 생성이 가능해졌다. “나노결정 물질 (nanocrystalline materials)”은 분자나 벌크의 고체 상태도 아닌 독특한 성질의 특성을 제공한다. 또한, 비이상적인 크기 의존성과 부피 대비 매우 높은 표면적 비율을 나타낸다. “나노세공 물질 (nanoporous materials)”은 나노 크기의 영역에서 매우 잘 정의된 세공크기와 구조를 가지고 있어, 독특한 분자체 능력과 매우 높은 내부 표면적을 가지고 있다. 나노세공 구조는 또한 나노결정과 나노와이어의 제조를 위한 호스트와 템플레이트로 사용될 수 있다.

성공적인 촉매공정을 위해서는 효과적인 촉매를 개발하는 것이 중요하다. 이러한 촉매는 종종 조성과 기능성 면에서 복잡한 계를 이루기도 한다. 촉매의 마이크로 구조와 화학, 지지체 환경을 보다 잘 조절하게 되면, 촉매의 활성과 선택도, 안정성을 체계적으로 조작할 수 있게 된다. 주어진 촉매 반응 시스템에 대해 반응속도 제한 단계를 살펴보면, 촉매 성질을 합리적으로 디자인 하는 데 직관적인 정보를 얻을 수 있다. 재료 과학과 표면화학을 기초로 사용하면, 촉매 시스템을 형성하기 위한 화학적 성분의 목록을 선정할 수 있다. 그리고 나서 관심을 가지는 재료를 처리하여, 나노미터 스케일의 기본 요소를 사용하는 나노구조를 갖도록 함으로써, 원하는 구조 및 성분의 분산, 표면 반응성, 크기 의존성을 얻을 수 있다.

## 1. 구조 비민감성 촉매 (Structure-insensitive catalysts)

촉매반응은 구조 민감성과 구조 비민감성으로 구분될 수 있다. 구조 비민감성 반응에서는 촉매 활성이 활성점의 수와 직접적인 관련이 있다. 따라서 높은 표면적 비율을 가지는 나노결정 촉매는 확실한 잇점을 갖는다. 구조 비민감성 반응의 예로는 메탄에 의한 질소산화물 (NOx)의 선택적 촉매 환원 (SCR)이 있다. 연료 연소 중에 공통적으로 생성되는 질소산화물은 주요 환경 위험물질로 산성비와 도시의 스모그를 야기시킨다. 이동원과 고정원의 질소산화물은 메탄과의 SCR을 통해 효과적으로 질소 분자로 전환된다. 그러나 이 반응에 대

---

<sup>1</sup> J.Y. Ying, “Design and synthesis of nanostructured catalysts”, Chemical Engineering Science 61 (2006) 1540-1548.

한 기존의 가장 좋은 촉매인 금속이 이온교환된 제올라이트는 산업적 응용을 위해 수열적으로 충분히 안정하지 못하다. 이에 따라 제올라이트가 아닌 IIIB와 IIA 그룹, 란타계 금속 산화물을 이용한 촉매가 개발되었다. 촉매들은 메틸 라디칼 중간체 물질을 쉽게 산화시키지 못하였으며, 그렇지 못하면 NO<sub>x</sub> 환원 반응에 대한 전체적인 선택도가 낮았다. 금속 산화물은 메틸 라디칼을 산화시켜 약하게 흡착된 친전자성 산소종을 표면에 생성하도록 한다. 또한 표면 산소종의 안정화를 위해서는 촉매로부터 흡착된 산소로의 전자전달이 필요함에 따라 금속 산화물의 전도도도 관련이 있다. Yttrium과 Scandium의 산화물들은 메탄을 활성화를 촉진시키지만, 매우 낮은 전도도를 가지고 있어 가장 효과적인 촉매로 나타났다. 따라서 이들 산화물은 중간 생성물질인 메틸 화학종에 대해 원하지 않는 불균일계 산화반응을 촉진시키지 않는다.

Yttrium과 Scandium의 산화물들은 기존의 가장 좋은 제올라이트 촉매에 견줄 만한 촉매 활성을 나타냈으며, 반면 수열 안정성과 피독 저항성에서는 보다 뛰어난 것으로 나타났다. 이러한 우수한 결과는 비제올라이트 계열의 금속 산화물이 나노결정과 높은 표면적, 열적으로 안정한 촉매를 형성하도록 함으로써 가능하였다. 적용된 특이한 화학적 침전 합성법에서는 tetraalkylammonium hydroxide를 침전제로 사용하여 산화물 생성물의 성질을 개선하였다. 여기에서 사용된 침전제는 반응성 전구체 물질이 존재하는 입자들로 확산되는 것을 억제시키며, 침전 매체의 pH를 올리는 역할을 한다. 이 두 가지의 효과는 침전물의 핵생성을 빠르게 촉진시켜, grain의 크기가 10 nm보다 작고 100 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 지니는 나노결정 산화물을 형성하도록 한다.

## 2. 구조 민감성 촉매 (Structure-sensitive catalysts)

구조 민감성 반응에서는 촉매의 활성이 활성점의 수뿐만 아니라 결정의 구조와 원자간 거리, 결정 물질의 결정 크기에 의존한다. 이러한 구조 민감성 반응의 예로는 티타니아 상에서의 광촉매 반응이 있다. 광촉매 반응에서는 광자에 의해 생성된 전자와 홀을 이용하여 휘발성 유기 물질이 분해시킴으로써, 저온이면서 에너지 소모가 적은 매력적인 반응이다. 태양광이 조사되면, 반도체 광촉매에서 생성된 한쌍의 전하 이송체가 입자표면으로 이동하여, 흡착된 반응물의 산화-환원 반응원이 된다. 이상적인 광촉매는 빠른 전하전달 속도를 제공하여야 하며, 촉매 결정체의 안쪽이나 표면에서 전하 이송체들이 재결합하는 것을 억제하여야 한다. 최적의 시스템 중 하나는 졸-겔 가수분해 침전법에 의해 합성된 4-100 nm의 크기의 티타니아 결정으로 이후 수열 처리를 거치게 된다. 이러한 습식 화학적 합성방법으로 기존의 고온 열처리 없이 적절한 결정성과 상을 얻을 수 있다. 고온의 열처리는 종종 원하지 않는 결정의 성장과 상전이를 야기하는 경향이 있다.

Chloroform과 trichloroethylene의 광분해 반응에서, anatase 결정이 rutile 결정에 비해 더 큰 산화-환원성을 가지는 것으로 나타났다. 특히, 10 nm의 anatase 결정이 가장 좋은 광자효과를 나타내었다. 보다 미세한 결정들은 더 넓은 표면적을 제공하며, 양자 크기 효과로 bandgap을 증가시킨다. 그러나, 10nm 보다 작은 결정들에서는 표면 재결합 효과가 심각하게

일어나 향상된 표면 반응성과 산화-환원성은 상쇄된다.

광촉매 활성을 더욱 개선시키기 위해서는  $\text{TiO}_2$  결정 크기에 따라 적절한 dopant 및 귀금속을 첨가한다. 양자 크기의  $\text{TiO}_2$  입자에서 생기는 표면 재결합 문제를 최소화하기 위해서 얇은층에 전하 이송체를 잡아두는 개념을 사용한다. 10 nm이하의 anatase 나노결정에  $\text{Fe}^{3+}$ 를 적정 수준으로 doping함으로써 광촉매 활성을 크게 개선할 수 있다. 10-30 nm 크기의  $\text{TiO}_2$  grain에 대해서는  $\text{Nb}^{5+}$ 와 같은 전자 주체를 doping하여 band bending을 향상시킴으로써 전하 이송체의 재결합을 줄일 수 있다. 또한 이들  $\text{TiO}_2$  grain에 Pt 클러스터를 고착화시킴으로써 grain내에 전자들이 쌓이는 것을 막을 수 있다. 이같이 이들 중간 크기의  $\text{TiO}_2$  나노결정들 안에서 전하 이송체들의 분리를 촉진시켜, 광촉매의 활성을 향상시킨다. 결정의 크기와 결정의 상, 전자적 구조에 대한 공학적인 접근을 통하여,  $\text{TiO}_2$  반도체 광촉매의 광자 효율을 증가시키고, 염소화 유기화합물을 실온에서 분해시킬 수 있도록 효과적으로 최적화시킬 수 있다.

촉매 반응에서 활성점은 대개 표면과 가장자리의 원자들이며, 이는 표면의 불포화된 결합과 벌크 상태의 결정에서 보다 낮은 배위결합수와 관련이 있다. 그러므로 나노결정 물질에서 경계면에 있는 원자에 비해 표면의 원자들에 대한 부피비율이 높다는 것은 표면 화학과 결합의 농도를 제어할 수 있는 특이한 기회를 제공한다. 이로써 CO에 의한  $\text{SO}_2$ 의 환원과 같은 다양한 촉매 공정을 개발할 수 있다. 이러한 산화-환원 반응에서의 속도 제한 단계는 산소 vacancy의 생성과 산소 이온의 이동이 된다. 따라서, 높은 고유의 산소 이동성을 가지는 fluorite 구조의 ceria가 촉매 물질로 선택되었다. 세륨은 3가와 4가의 산화 상태로 존재하며, 이중 3가 상태의 세륨이 산화-환원 반응을 촉매화 하는데 활성을 나타낸다. 그러나,  $\text{CeO}_2$ 의 환원은 고온의 열처리가 필요하며, 이에 따라 촉매 표면적이 줄어들게 된다. 따라서, 높은 표면적과 산소 vacancy 농도를 갖는 세륨 산화물 촉매를 합성하기 위해 새로운 방법이 시도된다. 알곤 분위기에서 세륨을 magnetron sputtering 시키고 후산화 공정을 거치는 방법을 사용한 경우, 얻어진 세륨 산화물의 평균 결정 크기는 6 nm이고, 표면적은  $70\text{m}^2/\text{g}$ 으로 매우 높았다. 또한 in situ XPS 분석에 따르면, 보통과는 다르게 산소 결합이 22%  $\text{Ce}^{3+}$ 와 78%  $\text{Ce}^{4+}$ 인 것으로 나타났다.

비양론적인  $\text{CeO}_{2-x}$  나노결정은  $460\text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $\text{SO}_2$ 를 S로 100% 선택적 환원시킨다. 이러한 반응 온도는 양론적인  $\text{CeO}_2$  나노결정의 경우  $580\text{ }^\circ\text{C}$ 가 필요한 것으로 나타났다. 비양론적  $\text{CeO}_{2-x}$ 에서의 뛰어난 활성은 표면 화학종 성질의 변화와 관련이 있다. 비양론적인  $\text{CeO}_{2-x}$  나노결정에서는 superoxide 화학종이 쉽게 생성될 수 있으며, 이들이 촉매 반응에 유용하게 사용된다. 이로 인해, 비양론적인  $\text{CeO}_{2-x}$  나노결정은 표면의 환원이 용이하고, hysteresis현상이 없으며,  $\text{CO}_2$  피독에 대해 저항성이 있다. 이러한 촉매의 성능은  $\text{CeO}_{2-x}$  나노결정의 독특한 결합 화학과 관련이 있을 수 있다.  $\text{CeO}_{2-x}$  나노결정에서는 큰 결정에 비해 전자적 전도도가 높고 vacancy 형성을 위한 엔탈피가 낮은 것으로 나타났다.

촉매 성능을 보다 향상시키기 위해서는 나노복합재 디자인을 통해,  $\text{CeO}_{2-x}$ 와 두번째 성분사이의 화학적, 전자적 상승효과를 가지도록 한다. 저가의 금속산화물이면서 반응물의 흡

착을 향상시키고  $\text{CeO}_{2-x}$ 와는 다른 bandgap의 에너지를 가지는 두번째 성분으로  $\text{CuO}_2$ 가 선택되었다. 두 산화물을 분산시키기 위해서는 먼저 Cu-Ce 나노합금 클러스터를 합성하고 제어된 산화에 의해  $\text{CeO}_{2-x}$  나노결정 위에  $\text{CuO}_2$ 가 석출되도록 한다.  $\text{CeO}_{2-x}$ 에  $\text{CuO}_2$ 를 분산시킴으로써 화학적 spill-over 효과에 대한 잇점이 생긴다. 반도체의 Schottky junction 효과를 통해, 이러한 나노복합체는 순수한  $\text{CeO}_{2-x}$ 에 비해 vacancy 형성에 대해 낮은 엔탈피를 갖게 된다.  $\text{CuO}_2/\text{CeO}_{2-x}$  촉매는  $\text{CeO}_{2-x}$  나노결정과 비교하였을 때 뛰어난 환원력을 가지고 있다. 이 촉매에서 구리 산화물은 650 °C 온도에서의 산화에서도 세륨 산화물의 입자 위에 높게 분산되어 있다. 이 나노복합체에서의 상승효과는 후처리를 통해 최적화될 수 있는 것으로 나타났으며, 이들 촉매는 435 °C의 온도에서  $\text{SO}_2$ 를 전부 환원시킬 수 있으며, 80 °C의 온도에서 CO를 완전히 산화시킬 수 있다. 특히, 이러한 CO 산화 온도는 순수한  $\text{CeO}_{2-x}$  나노결정에서 나타난 420 °C 보다 매우 낮은 온도로서, 담지 촉매에 의한 CO 산화 온도로는 매우 낮은 온도이다. 따라서,  $\text{CuO}_2/\text{CeO}_{2-x}$  나노복합체는 CO 방출 제어를 위해 사용하고 있는 고가의 귀금속 촉매에 대한 대체물로 관심을 이끈다. 이러한 예는 나노결정의 결합 농도를 유연하게 제어함으로써 환경적으로 중요한 산화-환원 반응을 위한 촉매를 디자인할 수 있음을 보여준다.

### 3. 나노복합체의 처리공정 (Nanocomposite processing)

분산도가 높은 성분들사이의 독특한 화학적, 전자적 상승효과를 얻기 위해서 나노복합체의 처리공정이 사용된다. 산업적 관심이 높은 촉매 연소와 수증기 개질반응, 탄화수소의 선택적 산화반응 등의 고온의 촉매 반응에서는 고온과 수증기/피독물질의 존재로 촉매의 활성이 낮아진다. 이는 이 같은 운전 조건에서 소결, 결정 성장, 표면 구조의 재구성 등이 쉽게 일어나기 때문이다.

촉매 연소의 경우에는 높은 수준의 과잉 공기로 완전 산화로 탄화수소의 배출을 줄인다. 여기서 촉매 공정은 균일계 촉매에 비해 상대적으로 낮은 온도에서 연소를 안정화시킴으로써 질소 산화물의 발생을 최소화 한다. 메탄이나 천연가스의 촉매 연소를 이용하면, 높은 탄화수소와 석탄을 태우는 것과 비교했을 때, 온실가스의 배출을 줄이면서 전력을 생산할 수 있다. 그러나 촉매는 1300 °C의 화염 온도에서 활성과 기계적 성질을 유지하여야 하며, 또한 운전 개시와 과도기의 낮은 온도에서도 활성을 가져야 한다. 귀금속 촉매는 350-400 °C에서 좋은 light-off 거동을 나타내지만, 700-800 °C에서는 비활성화되는 경향이 있다.

고온에서의 안정성을 얻기 위하여 barium hexaaluminate (BHA)와 같은 복합 산화물이 사용된다. 이같은 산화물은 일단 결정화가 일어나면, grain의 성장과 소결이 억제된다. Reverse microemulsion을 이용한 sol-gel 합성법을 통해, 두가지 성분계에서 화학적 균일성을 분자수준에서 얻을 수 있다. 이러한 방법으로 원하는 BHA spinel-like 결정상을 비교적 낮은 온도에서 얻을 수 있다. 이는 촉매 연소 중 높은 화염 온도에서 grain의 성장을 최소화한다. 따라서 따로 떨어져 있는 BHA 나노입자들이 1300 °C의 온도에서 100 m<sup>2</sup>/g 이상의 높은 표면적을 나타내며, 이는 기존의 BHA 값에 비해 한 차수 높은 값이다. 이러한 나노입자들은 뛰어난 열적 안정성을 제공하며, 또한 메탄에 대한 light-off 온도가 600 °C이다.

BHA계 나노입자들의 저온 활성을 보다 개선하기 위해서, reverse microemulsion 매체에서 희토류와 전이금속의 산화물들을 BHA 나노입자들에 담지시킴으로써, 높이 분산된 나노 복합 입자들을 생성하였다. 안정한 BHA 나노입자에 코팅된  $\text{CeO}_2$  나노결정들은  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서 조차  $\sim 20\text{nm}$ 의 grain 크기를 가지고 있으며, 메탄에 대한 light-off 온도는  $410\text{ }^\circ\text{C}$ 였다. 이러한 나노 복합 촉매는 귀금속 시스템과 비교할 만한 뛰어난 저온 활성을 나타내며, 또한 상대적으로 저가이면서 열적, 수열적으로 뛰어난 안정성을 나타낸다. 이러한 예는 서로 다른 기능을 가지는 성분들을 나노 스케일에서 분산시켜 조합함으로써, 독특한 구조와 화학적 상승효과를 얻을 수 있는 방법을 보여준다. 이같이 개발된 초안정성의 BHA는 다양한 고온 반응을 위한 촉매 지지체로 광범위하게 응용될 수 있다.