

AP-XPS(상압 X-선 광전자분광법)를 이용한 촉매의 특성분석 기술:

실제 반응 분위기와 유사한 조건에서 촉매의 표면구조 분석

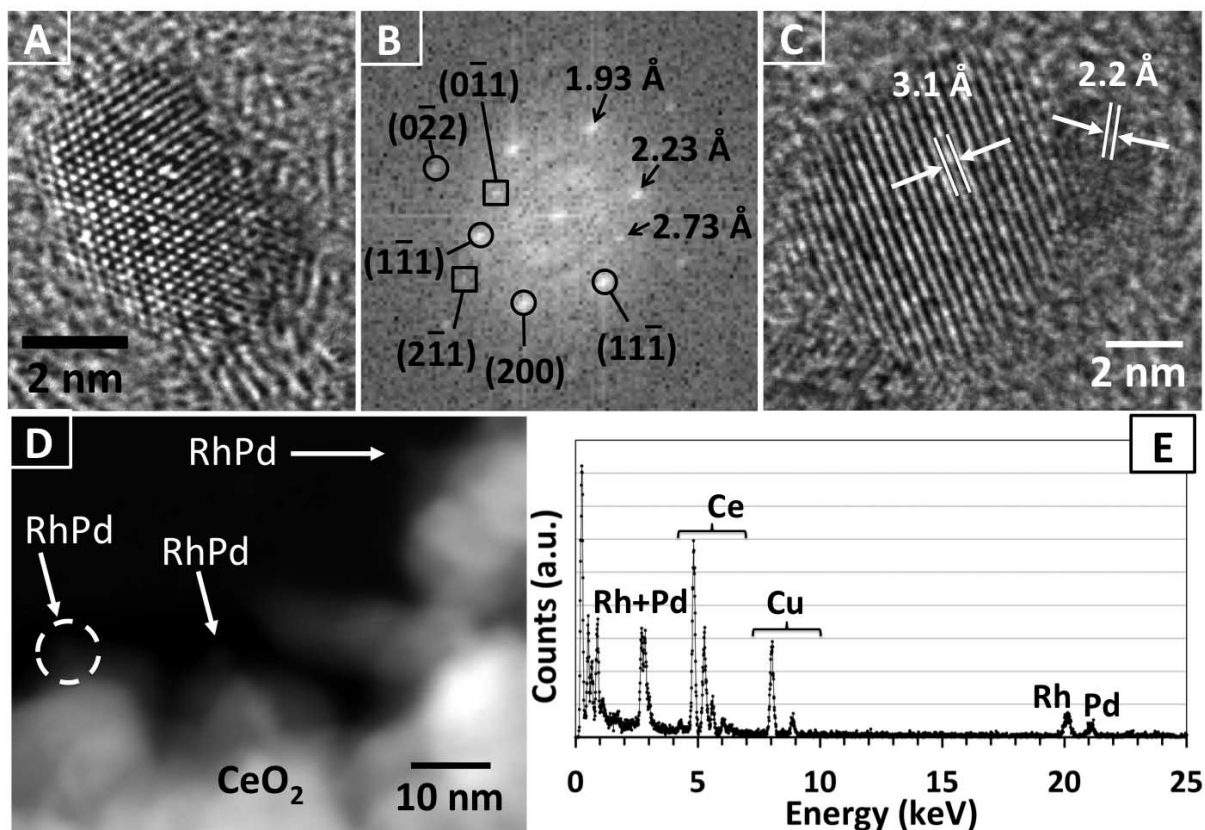
<2015.04.29. 한국에너지기술연구원 천동현>

1. 서론

최근 촉매분야 연구의 세계적인 추세는 (1) multi-metallic 나노입자 합성 및 활용, (2) 방사광가속기 기반의 촉매특성분석, (3) DFT(density-functional-theory)를 바탕으로 한 원자단위 촉매 모델링 등으로 요약할 수 있다. 본고에서는 이러한 세계적인 추세에 맞춰 촉매분야의 최신 연구동향에 대한 정보를 제공하고자 한다. 특히 세계적으로 권위 있는 학술지인 Science지에 게재된 촉매분야의 최신 연구동향에 대한 정보를 제공하고자 한다.

실제 반응조건에서 불균일계 촉매(heterogeneous catalysts)의 구조는 촉매 주변의 환경변화에 따라 동적으로 변화하게 된다. 즉, 반응가스의 조건이 바뀌면 새로운 환경에 맞는 전자적 특성 및 기하학적 구조를 구현하기 위해 촉매의 표면구조 및 화학적 조성이 동적으로 변화하게 된다. XPS(X-선 광전자분광법)는 촉매의 표면구조 분석에 널리 이용되는 분석법으로, 광원인 X-선의 조사 및 샘플로부터 발생하는 광전자의 검출을 용이하게 하기 위해 일반적으로 초고진공(ultrahigh-vacuum) 조건에서 분석을 수행한다. 그러나 일부 촉매의 활성종은 반응조건에서만 존재할 수 있으며, 초고진공 조건에서 분석한 구조와 차이를 보이는 것으로 알려져 있다[1,2]. 따라서 이러한 촉매의 실제 활성종을 정확하게 파악하기 위해서는 초고진공 조건이 아닌 실제 반응조건에서 촉매의 표면구조 분석이 필수적이다[3,4]. 본고에서는 스페인 Catalonia 기술대학의 Llorca 교수 연구진이 2014년도 Science지에 게재한 방사광가속기 기반의 AP-XPS(상압 X-선 광전자분광법)를 이용하여 실제 반응조건과 유사한 분위기에서 촉매 표면구조를 분석한 연구결과[5]를 소개한다. 모델촉매로는 에탄올 수증기 개질반응용 ($C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$) 촉매로 잘 알려져 있는 bimetallic RhPd 촉매를 사용하였으며, RhPd와 함께 에탄올 수증기 개질반응에 시너지 효과를 보이는 것으로 알려져 있는 CeO_2 지지체를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우를 비교하였다.

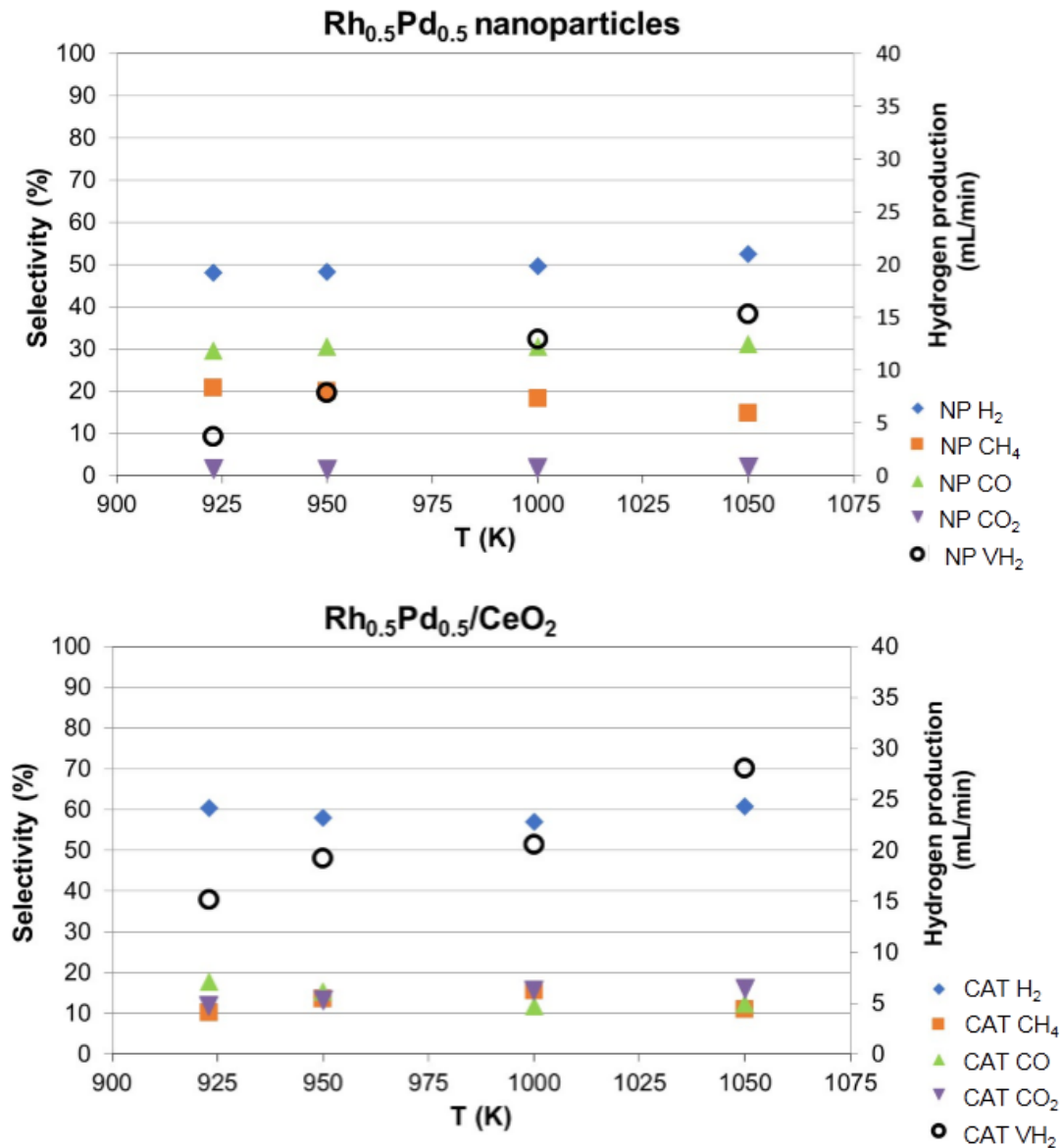
2. 모델촉매의 미시구조



[그림 1] Catalonia 기술대학의 Llorca 교수 연구진이 제조한 bimetallic $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ 나노입자 및 $Rh_{0.5}Pd_{0.5}/CeO_2$ 촉매의 미시구조를 TEM을 이용하여 관찰한 결과: (A) $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ 나노입자의 HRTEM 관찰결과, (B) (A)의 Fourier transformation 결과, (C) $Rh_{0.5}Pd_{0.5}/CeO_2$ 촉매의 HRTEM 결과, (D) $Rh_{0.5}Pd_{0.5}/CeO_2$ 촉매의 STEM 관찰 결과, (E) (D)의 동그라미 부분에 대한 EDX 스펙트럼[5] - Cu 스펙트럼은 TEM 그리드의 영향

Llorca 교수 연구진이 제조한 촉매의 구조를 그림 1에 소개하였다[5]. 그림 1(A)에 나타난 바와 같이 bimetallic $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ 나노입자는 4 ± 1 nm 수준으로 제조가 되었고, 그림 1(A) 및 1(B)를 통해 Rh과 Pd는 합금을 이루고 있음을 확인할 수 있다. 또한 그림 1(C)를 통해 $Rh_{0.5}Pd_{0.5}/CeO_2$ 촉매는 $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ 입자(작은 입자, 면간간격: 2.2 \AA)가 CeO_2 지지체(큰 입자, 면간간격: 3.1 \AA) 위에 담지되어 있는 구조임을 알 수 있으며, 그림 1(D) 및 1(E)를 통해 담지된 $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ 입자는 Rh과 Pd가 합금을 이루고 있음을 확인할 수 있다.

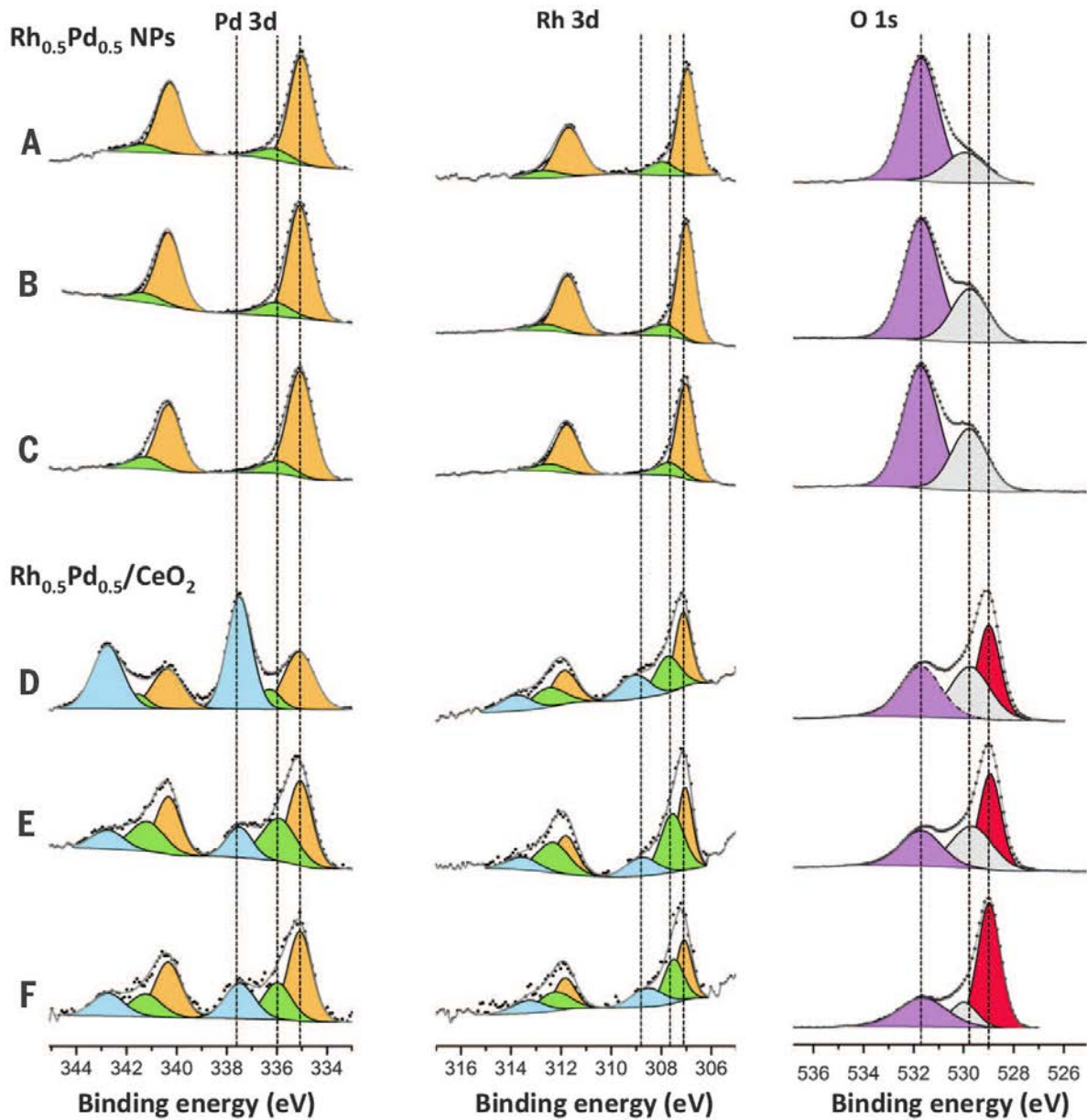
3. 에탄을 수증기 개질반응 결과



[그림 2] Bimetallic Rh_{0.5}Pd_{0.5} 나노입자 및 Rh_{0.5}Pd_{0.5}/CeO₂ 촉매를 이용하여 에탄을 수증기 개질반응을 수행한 결과: H₂, CH₄, CO, CO₂ 선택도 (%) 및 H₂ 생성률 (ml/min)[5]

Llorca 교수 연구진이 제시한 bimetallic Rh_{0.5}Pd_{0.5} 나노입자 및 Rh_{0.5}Pd_{0.5}/CeO₂ 촉매의 에탄을 수증기 개질반응에 대한 성능을 그림 2에 소개하였다[5]. Rh_{0.5}Pd_{0.5}/CeO₂ 촉매가 CeO₂ 지지체를 사용하지 않은 Rh_{0.5}Pd_{0.5} 나노입자에 비해 H₂ 선택도 및 생성률 측면에서 모두 우수한 성능을 나타내었다.

4. AP-XPS(상압 X-선 광전자분광법) 결과



[그림 3] 823 K의 에탄올 수증기 개질반응 조건에서 측정된 bimetallic $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ 나노입자 및 $Rh_{0.5}Pd_{0.5}/CeO_2$ 촉매의 AP-XPS(상압 X-선 광전자분광법) 분석결과 (Pd 3d, Rh 3d, O 1s)[5] - 사용된 광전자 에너지: (A, D) 670 eV, (B, E) 875 eV, (C, F) 1150 eV

Llorca 교수 연구진이 제시한 AP-XPS 결과를 그림 3에 소개하였다[5]. 823 K의 실제 에탄올 수증기 개질 반응조건에서 XPS 결과를 얻었으며, 광전자 에너지를 변화시키면서 입자의 최외곽겉질부터 중간 층을 거쳐 내부겉질까지의 원자의 결합에너지를 측정하였다. $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ 나노입자의 AP-XPS 결과와 $Rh_{0.5}Pd_{0.5}/CeO_2$

촉매의 AP-XPS 결과를 비교할 경우, $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ 나노입자에서는 발견되지 않는 결합 에너지가 Pd 3d, Rh 3d, O 1s 모두에서 발견됨을 확인할 수 있으며, 이러한 결과를 통해 반응조건에서 metal-support interaction의 직접적인 증거를 제시하였다.

5. 시사점 및 전망

Catalonia 기술대학의 Llorca 교수 연구진이 제시하고 있는 방사광가속기 기반 AP-XPS(상압 X-선 광전자분광법) 분석기술은 종래의 초고진공 조건의 XPS에는 제공하지 못하는 실제 반응조건에서 촉매의 표면구조에 대한 정보를 제공할 수 있다는 점에서 매우 의미있는 기술인 것으로 생각된다. 특히 촉매의 벌크에 대한 정보가 아닌 표면에 대한 정보를 반응조건에서 직접 얻을 수 있다는 점에서 크게 주목할 만한 기술인 것으로 판단된다. 따라서 향후 상압반응용 촉매를 중심으로 AP-XPS를 이용한 특성분석 연구가 활발히 이루어질 것으로 전망되며, multi-metallic 나노입자에 대한 표면정보 및 metal-support interaction 등에 대한 정확한 정보를 얻는데 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

6. 참고문헌

- [1] F. F. Tao, M. Salmeron, *Science* 331 (2011) 171-174.
- [2] S. Zafeiratos et al., *J. Catal.* 269 (2010) 309-317.
- [3] D.E. Starr et al., in *In-Situ Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Wiley, New York (2013) pp. 315-343.
- [4] D. E. Starr et al. *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5833-5857.
- [5] N. J. Divins et al., *Science* 346 (2014) 620-623.