RhPt 이종금속 나노입자의 크기 및 조성 제어를 통한 촉매 활성도에 관한 연구

박정영* · 김선미
한국과학기술원 EEWS 대학원

Investigation of Catalytic Activity Through Controlling Its Size and Composition of RhPt Bimetallic Nanoparticles

Jeong Young Park* and Sun Mi Kim

*Graduate School of EEWS (WCU) and NanoCentury KI, KAIST
(Korea Advanced Institute of Science and Technology), Daejeon 305-701 Korea
(Received September 22, 2011; Revised October 19, 2011; Accepted November 3, 2011)*

Abstract This study shows that catalytic activity of bimetallic RhPt nanoparticle arrays under CO oxidation can be tuned by varying the size and composition of nanoparticles. The tuning of size of RhPt nanoparticles was achieved by changing concentration of rhodium and platinum precursors in one-step polyol synthesis. Two-dimensional RhPt bimetallic nanoparticle arrays in different size and composition were prepared through Langmuir-Blodgett thin film technique. CO oxidation was carried out on these two-dimensional nanoparticle arrays, revealing higher activity on the smaller nanoparticles compared to the bigger nanoparticles. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results indicate the preferential surface segregation of Rh compared to Pt on the smaller nanoparticles, which is consistent with the thermodynamic analysis. Because the catalytic activity is associated with differences in the rates of O₂ dissociative adsorption between Pt and Rh, this paper suppose that the surface segregation of Rh on the smaller bimetallic nanoparticles is responsible for the higher catalytic activity in CO oxidation. This result suggests a control mechanism of catalytic activity via synthetic approaches of colloid nanoparticles, with possible application in rational design of nanocatalysts.

Keywords: CO oxidation, RhPt bimetallic nanoparticles, Surface segregation, Surface energy, Catalytic activity

1. 서 론

최근 불균일계 촉매(heterogeneous catalysis)에서 중요한 문제는 학문적 연구를 위해 사용되는 촉매 시스템과 상업적으로 사용되는 촉매 시스템 사이에 존재하는 pressure gap과 materials gap을 해결하는 것이다[1]. 일반적으로 표면화학적 연구를 위해 사용되는 촉매는 대부분 금속 단결정의 형태를 갖는 반면, 상업적 촉매는 높은 표면적을 가지는 지지체에 대략 1~10 nm의 금속 나노입자가 분산되어 있는 형태를 갖는다. 그림 1은 이러한 금속 단결정과 상업적 촉매

사이에 존재하는 materials gap을 해결하기 위해 제안된 새로운 모델 촉매 시스템들을 보여주는데, 예를 들어 리소그래피 기술을 이용한 백금 나노선(nanowire) 및 나노입자의 제조, 랭뮤어-블라젯(Langmuir-Blodgett) 박막 기술을 이용한 2차원적 배열을 가지는 단분자층(monolayer)의 제조, 메조다공성(mesoporous) 산화물 지지체에 콜로이드 나노입자의 분산 등이 바로 그것이다.

CO 산화반응은 실용적으로 사용되는 중요한 촉매 반응 중 하나로, 가스 마스크(gas mask), 자동차 배기가스에서 배출되는 CO의 절감, 그리고 양성자-교

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-350-1713; E-mail : jeongypark@kaist.ac.kr]

Fig. 1. Schematic of new catalyst model systems to bridge the materials gaps from the single crystal metal surface to commercial catalyst.

환 막 연료전지(proton-exchange membrane fuel cell, PEMFC)에서 양성자의 정화와 같은 절차에서 광범위하게 이용되고 있는데, 특히 전이금속에서 CO 산화 반응은 촉매 반응 동안에 높은 안정성을 가지는 전이금속의 특징 때문에 오래 전부터 연구되어오고 있다[2-4]. 그리고 전이금속 표면에서 CO 산화반응의 촉매 활성도(catalytic activity)는 금속 표면이 산소 분자를 해리(dissociation)시키는 경향과 금속 표면에 활성인 산소 화학종의 결합력에 의해 결정되며, 이론적인 측면에서 이러한 특성이 volcano 곡선으로 기술된다[5]. 일반적으로, 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 그리고 로듐(Rh)과 같이 절반만 채워진 d-밴드를 가지는 전이금속들은 해리가 일어날 확률이 너무 낮거나 흡착(adsorption) 에너지가 너무 높지 않기 때문에 높은 활성도를 보여준다.

나노기술의 발달은 안정제(stabilizing agent)를 사용하여 화학적 영향을 정확히 정량화하는데 필요한 크기(size), 성분(composition) 그리고 형태(shape)를 갖는 콜로이드 나노입자들의 합성을 가능하게 만들었다. 따라서, CO 산화반응에서 촉매 활성도를 향상시키기 위한 목적으로 나노입자의 크기 의존성에 관한 연구[6-10] 및 비용에서의 저감을 위해 이종금속(bimetallic) 나노입자를 사용한 새로운 촉매 시스템의 개발이 이 분야에서 현재 활발히 진행되고 있다.

또한, 산소 압력이 초고진공(ultrahigh vacuum, UHV)에서 대기압으로 증가될 때, 후 전이금속에서 다양한 표면 산화층(surface oxide)이 형성된다는 것

이 보고되고 있으며, In-situ 조건에서 진행된 최근 실험들은 산화 상태(oxidation state)와 촉매 표면 위에 형성된 표면 산화층의 형태가 CO 산화반응 속도에 크게 영향을 미친다는 것을 보고하고 있다[4, 11-13]. 그리고 이러한 표면 산화층의 형태에 따른 CO 산화반응의 촉매 활성도는 나노입자의 크기와 연관된다[8]. 대부분의 연구들이 단일금속(monometallic) 나노입자와 관련해서 진행되어왔기 때문에 앞으로 이종금속 나노촉매에 대한 이러한 연구는 가치가 있을 것이라 생각된다.

본 연구는 Rh_xPt_{1-x} 이종금속 나노입자의 크기에 따른 CO 산화반응의 활성도의 평가에 대한 것이다. 사용된 나노입자는 원-스텝 폴리올 환원법(one-step polyol reduction)을 통해 5.7~11 nm 사이에서 단분산성(monodispersity)을 가지도록 제어되었다. 촉매 활성도는 이종금속 나노입자의 크기가 감소함에 따라 증가하였음을 알 수 있었고, 이러한 결과는 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 통해서 나노입자의 크기가 감소함에 따라 나타나는 Rh의 프레퍼렌셜(preferential) 표면 분리(surface segregation) 현상과 관련되는 것을 알 수 있었다. 또한 이종금속 나노입자의 표면 에너지 변화에 대한 경향을 살펴보기 위해 열역학적 이론 분석을 함께 진행하였다.

2. 실험방법

2.1. Rh_xPt_{1-x} ($x=0-1$) 이종금속 나노입자의 합성

본 연구에서 사용된 Rh_xPt_{1-x} 이종금속 나노입자는 전구체로써 로듐 아세틸 아세토네이트(rhodium(III) acetylacetonate, $Rh(acac)_3$)와 백금 아세틸 아세토네이트(platinum acetylacetonate, $Pt(acac)_2$)를 사용하였고, 표면 안정제로써 폴리비닐 피롤리돈(poly(vinylpyrrolidone), PVP)을 사용하여 원-스텝 폴리올 환원법을 통해 제조하였으며, 합성 과정은 다음과 같다. 먼저, 금속 전구체와 표면 안정제를 $(Rh+Pt)/PVP=1:10$ 의 비율로 20 ml의 1,4-부탄디올이 담겨있는 50 ml three-necked 플라스크에 첨가한다. 그리고 물과 산소를 제거하기 위해 이 용액을 20분 동안 140°C의 온도에서 진공화시키고, 이 때 온도는 Cole-Parmer 온도 조절기에 의해 컨트롤되었다. 그 결과, 용액은 광학적으로 투명한 오렌지-옐로우(orange-yellow) 색깔

Table 1. The synthetic parameters for all the nanoparticle used in this experiment

Sample	Pt(acac) ₂ [mmol]	Rh(acac) ₃ [mmol]	Sodium citrate [mmol]	H ₂ PtCl ₆ [mmol]	γ [°C]	t [h]	Size [nm]
Rh _{0.5} Pt _{0.5}	0.0125	0.0125	0	0	220	2	5.7±0.7
Rh _{0.5} Pt _{0.5}	0.00625	0.00625	0	0	220	2	6.8±0.6
Rh _{0.5} Pt _{0.5}	0.05	0.05	0	0	220	2	8.5±1.1
Rh _{0.5} Pt _{0.5}	0.1	0.1	0	0	220	2	11.0±1.7
Rh	0	0.1	0.1	0	215	2	2.5±0.5
Rh	0	0.125	0	0	225	2	6.5±0.5
Rh	0	0.25	0	0	195	2	7.7±0.7
Rh	0	0.25	0	0	215	2	9.0±0.8
Rh	0	0.1	0	0	225	2	10.7±0.9
Rh	0	0.1	0	0	205	2	13.5±1.4
Rh _{0.2} Pt _{0.8}	0.02	0.005	0	0	225	1	9.2±2.4
Rh _{0.4} Pt _{0.6}	0.015	0.01	0	0	225	1	9.3±1.2
Rh _{0.5} Pt _{0.5}	0.0125	0.0125	0	0	225	1	8.1±0.8
Rh _{0.8} Pt _{0.4}	0.02	0.03	0	0	220	1	8.5±0.9
Rh _{0.8} Pt _{0.2}	0.005	0.02	0	0	225	1	9.2±1.1
Pt	0	0	0	0.1	185	15	9.5±0.8

Fig. 2. Schematic of the process synthesizing the Rh_xPt_{1-x} bimetallic nanoparticles.

로 변하게 되고, 아르곤 분위기의 특정 온도에서 1~2시간 동안 유지시키면 용액의 색깔이 점차 검은 색으로 변한다. 이 반응이 끝나면, 실온에서 아세톤을 첨가시켜 탁한 검은색의 혼탁액(suspension)을 만든다. 그리고 4200 rpm에서 6분 동안의 원심분리에 의해 혼탁액을 분리시킨 후, 색깔이 없는 상청액(supernatant)은 제거하고, 검은색 침전물을 아세톤으로 씻은 후, 에탄올에 재 분산시키면 Rh_xPt_{1-x} 이중금속 나노입자가 합성된다. 이러한 모든 나노입자의 합

성 파라미터가 표 1에 제시되어 있고, 이 합성 절차에 대한 간단한 도식이 그림 2에 나타나 있다. 그리고 표 1과 그림 3(b)에서 보여진 것처럼, 합성된 이중금속 나노입자의 크기 및 형태는 투과전자현미경(transmission electron spectroscopy, FEI Tecnai 12, Philips)에 의해 분석되었고, 모든 샘플은 탄소가 코팅된 구리(copper) TEM 그리드(grid) 위에 에탄올에 분산되어 있는 Rh_xPt_{1-x} 이중금속 나노입자를 몇 방울 떨어뜨려 제조되었다.

2.2. 랭뮈어-블라쉴 기술을 이용한 단분자층 나노입자의 제조

합성된 Rh_xPt_{1-x} 이중금속 나노입자를 2차원의 단분자층으로 배열시키기 위해 랭뮈어-블라쉴 박막 기술이 사용되었다. 이에 앞서 Rh_xPt_{1-x} 나노결정 용액상에 남아있는 불순물과 PVP는 1 ml의 Rh_xPt_{1-x} 이중금속 나노입자 용액에 4 ml의 hexan을 첨가시켜 침전물을 만들고, 이것을 초음파처리(sonication)를 통해 1 ml 에탄올이나 클로로포름 용액에 재분산시키는 침전/용해(precipitation/dissolution) 과정을 통해 제거한다. 다음으로, 실온에서 랭뮈어-블라쉴 수조(Langmuir-Blodgett trough, Nima Technology, M611)의 물 표면층에 클로로포름에 분산되어 있는 Rh_xPt_{1-x} 나노결정

Fig. 3. (a) The XPS plots measured on two dimensional $\text{Rh}_x\text{Pt}_{1-x}$ ($x=0-1$) nanoparticles arrays on a silicon surface. (b) TEM images of $\text{Rh}_{0.4}\text{Pt}_{0.6}$ nanoparticles. (c) Plot of the turnover frequency (TOF), measured at 180°C and 200°C , of $\text{Rh}_x\text{Pt}_{1-x}$ and the activation energies of nanoparticles arrays as a function of Rh composition ($x = 0-1$).

용액 몇 방울을 떨어뜨린다. 여기서, 표면 압력은 Wilhelmy plate로 모니터 되고, 용액을 떨어뜨리기 전에 미리 표면 압력을 0으로 맞춰놓는다. 그리고 분당 15 cm^2 의 속도로 움직이는 막대기(barrier)를 통해 물 표면층을 압축시키고, 일정한 표면 압력에 도달하면 분당 1 mm 의 속도로 기판(substrate)을 들어 올리면, 실리콘 웨이퍼 위에 2차원의 단분자층 배열을 가지는 $\text{Rh}_x\text{Pt}_{1-x}$ 나노결정이 증착되게 된다. 이렇게 제조된 2차원 $\text{Rh}_x\text{Pt}_{1-x}$ 이중금속 나노입자의 형태(morphology)는 고분해능($\sim 1\text{ nm}$, 2 kV)을 가지는 주사전자현미경(scanning electron microscope, Zeiss Gemini Ultra-55) 분석을 통해서 확인되었고, Al 극선 X-선이 장착된 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, PHI 5400 ESCA/XPS system)을 통해서 $\text{Rh}_x\text{Pt}_{1-x}$ 이중금속 나노입자의 산화상태가 규명되었다.

2.3. 촉매 반응기에서 CO 산화반응

2차원의 배열을 가지는 단분자층으로 이루어진 $\text{Rh}_x\text{Pt}_{1-x}$ 이중금속 나노입자의 CO 산화반응에 대한 촉매 활성도 실험이 회분식(batch) 반응 시스템에서

40 Torr CO , 100 Torr O_2 , 620 Torr He 의 가스를 사용하여 실행되었다. 그리고 실험에 앞서 촉매 반응 시스템은 터보 분자cular 펌프(turbo molecular pump, TMP)를 사용하여 $5 \times 10^{-8}\text{ Torr}$ 로 진공화시켰고, 샘플을 가열하기 위해 세라믹 히터(ceramic heater)가 사용되었다. 또한 주입된 가스는 Metal Bellows 재순환 펌프(recirculation pump)를 통해 분당 2 L 의 속도로 순환되었고, 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)와 $150, 1/800\text{ SS } 60/80\text{ Carboxen-1000(Supelco)}$ 가 장착된 HP Series II 가스 크로마토그래피(gas chromatograph)를 통해서 생성된 가스가 분석되었다. 이러한 과정을 통해 측정된 반응 속도는 전환율(turnover frequency, TOF)로 표현되는데, 이것은 반응시간(s) 당 금속 표면에서 생성된 CO_2 의 양으로 표현되는 것이다. 그리고 여기서 TOF를 계산할 때, 모든 나노입자는 PVP로 둘러싸여 있기 때문에 모든 나노입자에 대한 유기층(organic capping layer)의 영향은 동일하다고 가정하였으며 [14-15], 활성화 에너지는 절대온도의 역수($1/T(\text{K})$)에 상응하는 TOF 값에 따라 얻어지는 아레니우스(Arrhenius) plot을 통해 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

CO 산화반응은 두 가지의 특징적인 온도 범위에서 일어난다. 발화점(ignition) 온도 아래에서는, CO와 산소 원자가 금속 표면에서 결합한 후에 CO₂로 탈착되는 랭뮤어-힌셸우드(Langmuir-Hinshelwood, L-H) 메커니즘을 따르며, 이때 금속 표면에서 중요하게 작용하는 표면 화학종은 CO이다[16-17]. 그리고 발화점 온도 위에서는 표면이 주로 산소 원자로 덮이게 되고, 전체 반응 속도는 금속 표면에 도달하는 CO나 금속 표면을 떠나는 CO₂에 의해 제한되는 질량 운송(mass transport)과 관련된다.

그림 3(a)와 3(b)는 각각 Rh_xPt_{1-x} 이종금속 나노입자의 X선 광전자 분광법의 분석 결과와 투과전자현미경의 이미지를 보여준다. 먼저 Rh_xPt_{1-x} 이종금속 나노입자의 투과전자 현미경 이미지를 바탕으로 합성된 이종금속 나노입자의 크기 및 형태의 관찰할 수 있고, X선 광전자 분광법을 통하여 Rh 성분이 증가

함에 따라 Pt 4f와 Pt 4d 피크의 세기(intensity)는 감소하는 반면, Rh 3d 피크의 세기는 증가함을 알 수 있다. 그리고 그림 3(c)는 Rh 조성의 변화에 따른 촉매 활성도와 활성화 에너지의 값을 보여주는 데, Rh의 조성이 증가함에 따라 촉매 활성도가 증가하고, 활성화 에너지는 25에서 27 Kcal/mol로 증가함을 볼 수 있다. 여기서 주목할 점은, 순수한 Pt로부터 순수한 Rh으로 조성이 변화할 때, CO 산화반응 속도가 20배 증가한다는 것이다[18]. 이러한 촉매 활성도의 결과는 Pt와 Rh이 갖는 서로 다른 해리 점착 확률(dissociative sticking probability)에서 비롯된 것이라 생각된다. 일반적으로, Pt이 0.2의 해리 점착 확률을 갖는 반면에, Rh은 1의 높은 해리 점착 확률을 갖는다. 따라서, 발화점 온도 아래에서 CO와 산소 분자의 경쟁적인 흡착과정이 일어나는 동안 Pt에 비해 높은 점착 계수(sticking coefficient)를 갖는 Rh은 흡착된 산소와 흡착된 CO 사이의 반응을 거쳐 더 빠르게 빈 자리를 형성

Fig. 4. SEM images of two dimensional Rh_xPt_{1-x} bimetallic nanoparticle arrays on silicon surface with variable sizes: (a) 5.7 nm, (b) 8.5 nm, and (c) 11 nm and (d) turnover rate on Rh_xPt_{1-x} bimetallic nanoparticles as a function of size of nanoparticles.

하고, 그 결과 Pt보다 Rh이 표면의 빈 자리에 산소 분자를 더 효율적으로 흡착하게 만들면서 Rh의 조성이 증가할 때 촉매 활성도를 크게 증가시키는 것이다.

Rh_xPt_{1-x} 나노입자 크기에 따른 CO 산화반응의 촉매 활성도는 주사전자현미경 이미지와 가스크로마토그래피의 측정 결과에 의해 계산되었다. 그림 4(a), (b) 그리고 (c)는 각각 5.7 nm, 8.5 nm, 11 nm Rh_xPt_{1-x} 이종금속 나노입자의 주사전자현미경의 이미지를 보여주며, 이것을 바탕으로 기하학적인 고려를 통해 금속 부위(metal site)의 수가 계산된다. 하지만 이 때, 금속 원자와 유기층 사이의 부분적 산화 및 결합은 고려되지 않았다. 그리고 그림 4(d)는 180°C와 200°C의 온도에서 측정된 $Rh_{0.5}Pt_{0.5}$ 이종금속 나노입자의 크기에 따른 촉매 활성도의 변화를 보여준다. 여기서 볼 수 있는 것듯이, 5.7 nm의 더 크기가 작은 이종금속 나노입자는 11 nm의 더 큰 이종금속 나노입자보다 5배 정도 빠른 촉매 활성도를 보여주었고, 이러한 CO 산화반응의 촉매 활성도에 대한 $Rh_{0.5}Pt_{0.5}$ 이종금속 나노입자의 크기 의존성은 XPS 분석을 통해서 표면 분리 현상과 연관됨을 알 수 있었다. 다시 말해서, 금속의 표면 에너지에 따라 작은 이종금속 나노입자에서는 Rh이 표면에 위치하게 되고, 큰 이종금속 나노입자에서는 Pt이 표면에 위치함으로써 CO 산화반응에 대한 촉매 활성도의 차이가 생기는 것이다. 하지만, 벌크 상태에서 Rh의 표면 에너지($=2.70 \text{ Jm}^{-2}$)는 Pt의 표면 에너지($=2.48 \text{ Jm}^{-2}$)보

다 더 높은 것으로 알려져 있기 때문에 이러한 논리가 합당하지 않은 것처럼 보일 수 있다. 그러나 나노입자의 표면 에너지는 대응하는 벌크상의 물질들과는 다르다[19]. 아래 (1)은 단순한 열역학적 이론 분석에 의해 얻어진 크기에 의존하는 표면 에너지 $\gamma(D)$ 의 값을 나타낸다.

$$\gamma(D) = \gamma_0(1 - 1/2D/h - 1)\exp(-2S_b/3R \cdot 1/2D/h - 1) \quad (1)$$

D : 나노입자의 직경

γ_0 : 벌크 상태에서 물질의 표면 에너지

h : 원자 직경

S_b : $S_b = E_b(\text{벌크 상태에서 응집 에너지})/T_b(\text{고체-기체 전이 온도})$ 로써 정의되는 벌크 물질의 응집 엔트로피(entropy)

R : 기체 상수

이 (1)의 파라미터는 어떤 특정한 값을 갖지 않고, 단지 물질 고유의 열역학적, 물리적 성질만을 필요로 하며, 나노결정의 응집 에너지(cohesive energy) 즉, 표면 에너지 $\gamma(D)$ 는 나노입자의 크기가 감소함에 따라 감소함을 알 수 있다. 그리고 이 때, 감소하는 속도는 벌크 상태에서의 응집 에너지, 고체-기체 전이 온도(solid-vapor transition temperature), 그리고 구성 요소의 원자 크기에 의존함을 알 수 있다[20]. 그리하여 그림 5(a)는 Pt와 Rh의 $\gamma(D)$ 가 $1/D$ 의 함수로써 나타낸 것인데, Pt와 Rh는 표면 에너지의 감소에서 다른 경향성을 보여준다는 것을 알 수 있다. 특히, 여기서 주목할 점은 Pt와 Rh의 표면 에너지의

Fig. 5. (a) $\gamma(D)$ as a function of inverse particle size ($1/D$) using eq (1) for Pt and Rh. Parameters used in eq (1) are: $41 \text{ h} = 0.402 \text{ nm}$, $E_b = 564 \text{ kJ/mol}$, $T_b = 4908 \text{ K}$ for Pt, and $h = 0.387 \text{ nm}$, $E_b = 554 \text{ kJ/mol}$, $T_b = 3968 \text{ K}$ for Rh. (b) Theoretical surface concentration of Rh relative to Pt as a function of particle size using Eq. (2), assuming the bulk concentrations Pt:Rh = 50:50. Due to using an analytical expression, eq (1), there is no error bar in theoretical estimates.

역전(inversion)이 $D=4$ nm 부근에서 발생하고, $D=4$ nm 아래에서는 Rh이 Pt보다 더 낮은 표면 에너지를 갖는다는 것이다. 이러한 이유로 Pt과 Rh이 동일한 양으로 사용되었을 때, 작은 나노입자 표면에서는 Rh이 더 많아지게 되는 것이다. 또한, 근사 볼츠만(Boltzmann) 관계식 (2)을 통해 나노입자 표면에 존재하는 상대적인 농도가 계산되었다.

$$x_{Rh}/x_{Pt} = \exp[-a(\gamma_{Rh}(D) - \gamma_{Pt}(D))/RT] \quad (2)$$

x_{Rh} : Rh의 표면 농도

x_{Pt} : Pt의 표면 농도

a : 원자 당 평균 면적

$\gamma_{Rh}(D)$: Rh의 크기에 의존하는 표면 에너지

$\gamma_{Pt}(D)$: Pt의 크기에 의존하는 표면 에너지

그림 5(b)는 근사 볼츠만 관계식을 통해 계산된 나노입자의 크기에 따른 표면의 조성 변화를 보여주는 것으로 나노입자의 크기에 의존하는 본 촉매 활성도 실험 결과와 아주 밀접한 관계를 보여준다. 하지만 여기서는 합금(alloying)과 흡착물에 의해 유발되는 표면 분리현상(adsorbate-induced surface segregation)에 의한 나노입자의 전자 구조에서의 변화는 무시되었다. 다음과 같은 단순한 모델[18], $TOF = x_{Pt} \cdot TOF_P + x_{Rh} \cdot TOF_{Rh}$ 를 사용하여 계산된 이종금속 나노입자의 촉매 활성도는 더 높은 Rh의 농도를 가지는 작은 나노입자가 더 큰 나노입자에 비해 세 배 정도 높은 촉매 활성도를 보여줄 것이라 예상을 가능하게 한다. 하지만 실제로 CO 산화반응 결과는 5배 정도 높은 촉매 활성도를 보여주었기 때문에, $\sim 5/3$ 에 해당하는 촉매 활성도의 증가는 합금과 흡착물에 의해 유발되는 표면 분리현상 때문에 발생하는 나노입자의 전자 구조나 산화 상태의 변화로 기인한 것이라 추측할 수 있다. 따라서 본 연구를 통해서 Rh_xPt_{1-x} 이종금속 나노입자의 크기는 촉매의 표면 분리 현상과 밀접한 관련이 있고, 이종금속 나노입자의 조성을 변화시킴에 따라 촉매 활성도를 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

앞서 기술한 것처럼, Rh_xPt_{1-x} 이종금속 나노입자에 대한 CO 산화반응의 촉매 활성도는 크기와 조성에 따라 변화함을 알 수 있다. 그림 6과 표 2는 이러한 종합적인 경향성을 보여주는데, 전반적으로 Rh의 조성이 증가함에 따라, 나노입자의 크기가 작아짐에 따라 촉매 활성도는 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 이와는 대조적으로, Pt의 조성이 증가함에 따라, 나노

Fig. 6. Turnover rate on Rh_xPt_{1-x} bimetallic nanoparticles as a function of size and composition of nanoparticles.

Table 2. Turnover frequency (TOF) on Rh_xPt_{1-x} bimetallic nanoparticles as a function of size and composition of nanoparticles

Nanoparticle size	Composition of Rh						
	0.00	0.27	0.49	0.51	0.61	0.87	1.00
2.5							109.3
5.7				10.0			
6.5					7.7		30.8
6.8				7.8			
7.7							20.5
8.1				3.4			
8.5				3.4			
8.9						14.1	
9	0.7				6.3		17.8
9.3			3.2				
9.7		1.4					
10.7							10.0
11				2.1			
13.5	0.5						8.7

입자의 크기가 커짐에 따라 촉매 활성도는 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 이렇게 콜로이드 이종금속 나노입자의 합성조건에 따라 촉매 활성도의 제어가 가능하다는 결론은 우수한 활성도를 보여주는 나노촉매제의 디자인이 가능하다는 점을 시사하기 때문

에 앞으로 새로운 종류의 나노촉매제 제작 등에서 이중금속 나노입자의 응용이 가능할 것이라는 예상을 가능하게 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 $\text{Rh}_x\text{Pt}_{1-x}$ 이중금속 나노입자의 크기에 따른 CO 산화반응의 촉매 활성도에 관한 실험 결과를 보고하였다. 나노입자의 크기는 간단한 원스텝 폴리올 환원법에 의해 합성적으로 조절되었다. 그리고 CO 산화반응의 촉매 활성도는 이중금속 나노입자의 크기가 감소함에 따라 증가함을 알았고, 열역학적 이론 분석과 X-선 광전자 분광법을 통해서 이러한 결과가 백금과 비교하여 더 작은 나노입자에서 Rh의 프레퍼렌셜(preferential) 표면 분리현상과 연관됨을 알 수 있었다. 따라서 본 연구를 통해 이중금속 나노입자의 크기와 조성을 변화시킴으로써 나노입자의 촉매 활성도를 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

This work was supported by WCU (World Class University) program through the National Research Foundation of Korea (31-2008-000-10055-0), KRF-2011-0015387 and by a grant from the Fundamental R&D Program for Core Technology of Materials funded by the Ministry of Knowledge Economy, Republic of Korea.

참고문헌

- [1] G. A. Somorjai and J. Y. Park: Surface Science, **603** (2009) 1293.
- [2] X. C. Su, P. S. Cremer, Y. R. Shen and G. A. Somorjai: Journal of the American Chemical Society, **119** (1997) 3994.
- [3] D. W. Goodman: Chemical Reviews, **95** (1995) 523.
- [4] H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante and G. Ertl: Science, **287** (2000) 1474.
- [5] J. Greeley, J. K. Norskov and M. Mavrikakis: Annual Review of Physical Chemistry, **53** (2002) 319.
- [6] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon: Journal of Catalysis, **144** (1993) 175.
- [7] M. Valden, X. Lai and D. W. Goodman: Science, **281** (1998) 1647.
- [8] M. S. Chen, Y. Cai, Z. Yan, K. K. Gath, S. Axnanda and D. W. Goodman: Surface Science, **601** (2007), 5326.
- [9] D. C. Lim, I. Lopez-Salido and Y. D. Kim: Surface Science, **598** (2005) 96.
- [10] S. H. Joo, J. Y. Park, J. R. Renzas, D. R. Butcher, W. Y. Huang and G. A. Somorjai: Nano Letters, **10** (2010) 2709.
- [11] M. E. Grass, Y. W. Zhang, D. R. Butcher, J. Y. Park, Y. M. Li, H. Bluhm, K. M. Bratlie, T. F. Zhang and G. A. Somorjai: Angewandte Chemie-International Edition, **47** (2008) 8893.
- [12] M. D. Ackermann, T. M. Pedersen, B. L. M. Hendriksen, O. Robach, S. C. Bobaru, I. Popa, C. Quiros, H. Kim, B. Hammer, S. Ferrer and J. W. M. Frenken: Physical Review Letters, **95** (2005).
- [13] A. J. Nagy, G. Mestl and R. Schlögl: Journal of Catalysis, **188** (1999) 58.
- [14] J. Y. Park, C. Aliaga, J. R. Renzas, H. Lee and G. A. Somorjai: Catalysis Letters, **129** (2009) 1.
- [15] C. Aliaga, J. Y. Park, Y. Yamada, H. S. Lee, C. K. Tsung, P. D. Yang and G. A. Somorjai: Journal of Physical Chemistry C, **113** (2009) 6150.
- [16] G. A. Somorjai: Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Wiley, New York, 1994.
- [17] T. Engel and G. Ertl: Journal of Chemical Physics, **69** (1978) 1267.
- [18] J. Y. Park, Y. Zhang, M. Grass, T. Zhang and G. A. Somorjai: Nano Letters, **8** (2008) 673.
- [19] G. Ouyang, C. X. Wang and G. W. Yang: Chemical Reviews, **109** (2009) 4221.
- [20] Q. Jiang, J. C. Li and B. Q. Chi: Chemical Physics Letters, **366** (2002) 551.