

Pt 기반 이원계 나노입자의 산소 및 일산화탄소 흡착 특성에 대한 전자밀도함수이론 연구

안혜성 · 하현우 · 유 미 · 최 혁 · 김현우[†]
충남대학교 신소재공학과

Density Functional Theory Study of Separated Adsorption of O₂ and CO on Pt@X(X = Pd, Ru, Rh, Au, or Ag) Bimetallic Nanoparticles

Hyesung An, Hyunwoo Ha, Mi Yoo, Hyuck Choi and Hyun You Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University,
Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received April 9, 2018 : Revised May 31, 2018 : Accepted June 5, 2018)

Abstract We perform density functional theory calculations to study the CO and O₂ adsorption chemistry of Pt@X core@shell bimetallic nanoparticles (X = Pd, Rh, Ru, Au, or Ag). To prevent CO-poisoning of Pt nanoparticles, we introduce a Pt@X core-shell nanoparticle model that is composed of exposed surface sites of Pt and facets of X alloying element. We find that Pt@Pd, Pt@Rh, Pt@Ru, and Pt@Ag nanoparticles spatially bind CO and O₂, separately, on Pt and X, respectively. Particularly, Pt@Ag nanoparticles show the most well-balanced CO and O₂ binding energy values, which are required for facile CO oxidation. On the other hand, the O₂ binding energies of Pt@Pd, Pt@Ru, and Pt@Rh nanoparticles are too strong to catalyze further CO oxidation because of the strong oxygen affinity of Pd, Ru, and Rh. The Au shell of Pt@Au nanoparticles preferentially bond CO rather than O₂. From a catalysis design perspective, we believe that Pt@Ag is a better-performing Pt-based CO-tolerant CO oxidation catalyst.

Key words density functional theory, Core@Shell nanoparticle, heterogeneous catalysis, first principle, oxidation.

1. 서 론

백금은 연료전지의 핵심 화학반응인 산소 환원 반응, 자동차 배기가스 정화, 다양한 화학물질의 변환에서 중요한 촉매로 사용된다.^{1,2)} 그러나 백금의 높은 가격으로 인해 백금 촉매가 사용되는 경우 백금 촉매의 비용이 전체 시스템 비용의 상당 부분을 차지하게 된다. 2000년대 중, 후반부터 백금을 다른 소재로 대체하려는 연구들이 꾸준히 이루어져왔으나,^{1,3,4)} 아직까지는 백금의 촉매 반응성, 안정성, 선택도 등을 완벽하게 재현할 수 있는 소재는 개발되지 않고있다. 따라서 최근에는 촉매 시스템 내 백금의 사용량을 줄이거나 백금 촉매의 안정성을 높이는 연구들이 다각적으로 수행되고 있다.^{1,5-7)}

자동차 배기가스 정화에 사용되는 백금 촉매는 로듐, 팔라듐과 함께 질소 산화물과 불완전 연소로 발생하는 C_xH_y 및 일산화탄소(CO)를 제거하기 위해서 사용되며,²⁾ 그 중에서도 CO 산화반응에 주로 관여한다. 백금은 공기중의 CO와 함께 산소(O₂)를 흡착하고 O₂분자를 두 개의 O원자로 분해한다.⁸⁾ 백금 표면에서 Langmuir-Hinshelwood(LH) 반응 메커니즘에 의해 CO가 이산화탄소(CO₂)로 산화 된다는 것이 여러 연구를 통해 알려져 있다.⁸⁾ 이에 대한 간단한 반응 과정은 다음과 같다. 아래의 *표시는 Pt 표면에 흡착된 상태를 나타낸다.⁸⁾

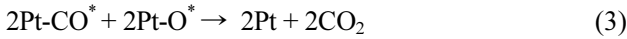


[†]Corresponding author

E-Mail : kimhy@cnu.ac.kr (H. Y. Kim, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



일반적으로 백금 촉매 나노입자는 O_2 에 비해 CO 를 더욱 강하게 흡착한다. 따라서 촉매 사용 시간이 증가할 경우 나노입자의 표면이 CO 에 의해 피독되는 현상이 나타나고,⁹⁾ 궁극적으로는 촉매 표면에 O_2 가 흡착되기 어려워 촉매 반응성이 떨어지게 된다. 이러한 CO 피독 현상은 나노입자가 고온에 장기간 노출되면 나타나는 오스왈트 라이프닝(Ostwald ripening)과¹⁰⁾ 함께 백금 나노입자 촉매의 활성화와 내구성 및 수명을 떨어뜨리는 주된 요소이다.

2000년대 중반 이후, 백금 나노입자의 CO 피독현상을 극복하려는 실험과 이론연구들이 보고되어왔다.¹¹⁾ Pt 와 Ru 의 조합을 이용하여 Pt 의 전자구조 변화를 꾀한 연구들이 대표적이나,⁹⁾ 이 경우 Pt 의 촉매 성능의 변화 또한 나타날 가능성이 있어, Pt 의 CO 피독현상을 방지하는 궁극적인 대책이 되지는 못한다.

본 연구자들은 지난 2017년 제일원리 계산을 이용한 이론연구를 통해 전기화학적으로 제조된 Pt@Cu core@shell 나노입자를 이용하여 백금 나노입자의 표면에 O_2 가 선택적으로 흡착될 수 있다는 것을 밝힌 바 있다.¹²⁾ 백금 나노입자는 잘 알려진 바와 같이 CO 피독현상이 쉽게 나타나나, 백금 나노입자의 표면에 얇은 구리 층을 형성하고 CO 산화반응 촉매로 적용하게 되면 노출된 백금 나노입자의 표면이 CO 를 선택적으로 흡착하고 (Pt-CO^*) 구리가 O_2 를 흡착하여 (Cu-O_2^*) 백금과 구리의 계면에서 CO 의 산화반응이 일어나게 된다. 이와 같이 공간적으로 분리된 CO 와 O_2 의 흡착이 일어나게 되면 백금 나노입자 촉매의 CO 피독현상을 원천적으로 방지할 수 있게 되어 CO 산화반응에 대한 백금 나노입자 촉매의 내구성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각한다.¹²⁾

본 논문에서는 위와 같은 연구 결과를 바탕으로 백금을 기반으로 하는 Pt@Pd , Pt@Ru , Pt@Rh , Pt@Au , Pt@Ag 의 다섯 가지 Pt@X core@shell 타입 나노입자를 이용하여 Pt 와 X 원소의 계면에서 CO 산화반응이 일어날 수 있는 촉매 시스템을 제시하였다. 제일원리 계산을 이용한 연구 결과, 상대적으로 O_2 에 대해 흡착력이 있는 Ag 를 활용한 Pt@Ag 시스템과 Pt@Pd 시스템에서 기대했던 CO 피독현상에 대한 저항성이 나타날 수 있다는 것을 발견하였고, O_2 에 대한 친화력이 지나치게 강한 Ru 와 Rh 를 이용한 경우는 표면이 오히려 산소로 피독될 수 있음을 발견하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 전자밀도함수 이론(density functional

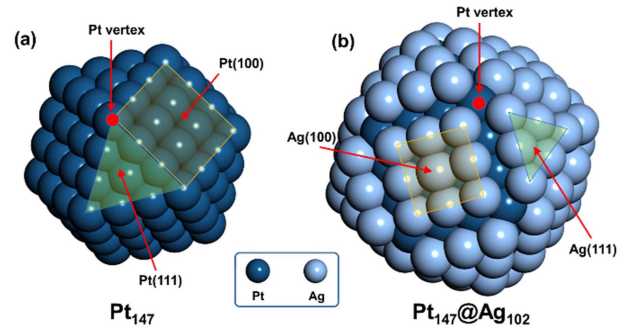


Fig. 1. Morphology of Pt_{147} and $\text{Pt}_{147}@\text{Ag}_{102}$ nanoparticles used for DFT calculations: (a) Pt_{147} and (b) $\text{Pt}_{147}@\text{Ag}_{102}$. There are three surface structural motifs for binding on a Pt_{147} nanoparticle: Pt vertex, Pt(100), and Pt(111). The exposed Pt facets were covered with a corresponding ML of Ag surfaces in (b).

Table 1. Tabulated energetics of CO and O_2 binding, E_{bind} , on studied Pt@X ($\text{X} = \text{Pd}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Au}, \text{Ag}$) nanoparticles.

Pt@X Nanoparticle	Pt@Pd	Pt@Ru	Pt@Rh	Pt@Au	Pt@Ag
CO binding (eV)					
Pt-vertex	-2.44	-2.10	-2.30	-1.83	-1.92
X(100)	-2.19	-2.70	-2.67	-1.12	-0.72
X(111)	-2.34	-2.51	-2.58	-1.20	-0.74
O ₂ binding (eV)					
X(100)	-3.31 ^a	-6.33 ^a	-4.84 ^a	-0.91	-1.21
X(111)	-2.19	-5.81 ^a	-4.81 ^a	-0.78	-1.33

theory, DFT) 기반 제일원리 계산을 수행하기 위해 Vienna ab-initio simulation package(VASP)¹³⁾ 프로그램을 사용하였다. Kohn-Sham equation의 exchange-correlation energy는 Perdew와 Wang이 제시한 형태의 functional을¹⁴⁾ 사용하여 계상하였으며, 각 원소들의 외곽 전자들은 400 eV의 한계 에너지까지의 plane wave basis set을 이용하여 묘사하였다. 각 원자 들에서 이온의 형태로 처리된 핵 및 내부 전자와 외곽 전자들은 projector augmented wave method를¹⁵⁾ 사용하여 상호 연계되었다. 계산에 사용한 나노입자들은 각 변이 30 Å인 정사각형 형태의 supercell 내부에 위치되었으며, 상대적으로 큰 supercell 크기를 고려하여 Brillouin zone sampling은 Gamma point만을 이용하였다. 원자구조(geometry) 및 전자구조 최적화는 각각 0.01 eV/Å와 10^{-4} eV의 정확도로 수행되었다. 금속 나노입자를 사용한 계산 임을 고려하여, 계산의 수렴성을 위해 Gaussian smearing function을 사용하였다.

본 연구를 위해 사용한 Pt@X (Pt@Pd , Pt@Ru , Pt@Rh , Pt@Au , Pt@Ag) 나노입자들은 Fig. 1과 같이 cub-octahedral 구조를 가지는 147개의 원자로 이루어진 백

금 나노입자 위에 X원소를 각 (100) 및 (111) 면에 추가한 형태로 이루어져있다. 이와 같은 형태의 나노입자들은 전기화학 실험을 이용해 제조되고, 그 구조가 DFT 및 Extended X-ray Absorption Fine Structure(EXAFS) 분석결과를 통해 증명된 바 있다.¹⁶⁾

CO와 O₂에 대한 흡착에너지는 흡착 전 후, 나노입자 시스템의 총 에너지의 차이를 이용하여 계산하였으며, Pt@X 나노입자의 표면에 존재하는 각각의 구조적 흡착 가능지점들에 개별 CO 및 O₂ 분자들을 흡착시켜 계산하였다. Fig. 1 및 Table 1에 나타난 흡착구조와 흡착에너지는 각 흡착 가능 지점들 중에서 가장 강하게 흡착하는 경우를 그림과 E_{bind} 로 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Pt₁₄₇ 나노입자와 Pt₁₄₇@Ag₁₀₂의 구조와 3가지 서로 다른 흡착 가능 지점을 보여준다. Pt 나노입자는 일반적으로 꼭지점 부분에 가장 강하게 CO 및 O₂를 흡착할 수 있다. 그러나 각각의 흡착 가능 지점에 CO와 O₂의 흡착력을 흡착에너지, E_{bind} , 를 통해 비교해보면 항상 모든 지점에 CO가 선택적으로 흡착된다. 이에 대한 자세한 E_{bind} 계산 결과는 본 연구자들의 이전 발표 논문에서 수록하였다.¹²⁾

Pt의 강한 CO 피독 경향성은 표면에 O₂와 친화력이 높은 원소를 도입하여 어느 정도 극복할 가능성이 있다는 것이 기존의 실험 및 계산 연구 결과를 통해 알려져 있다.^{11,12)} 본 연구에서는 이 중에서도 Pt와 원자 크기 차이가 크지 않은 귀금속 원소를 주로 선정하였으며, 그 중에서도 산화물을 형성할 수 있는 Pd, Rh, Ru, Ag와 CO 산화반응에 대해 우수한 촉매 특성을 보이는 Au를 포함하여, Pt@X (Pt@Pd, Pt@Ru, Pt@Rh, Pt@Au, Pt@

Ag) 나노입자들을 디자인하고, 이들의 CO 및 O₂에 대한 친화력 비교를 통해 CO 피독 현상을 방지하면서 CO 산화반응을 활성화시킬 수 있는 이원계 촉매 시스템을 제안하였다.

Fig. 2는 Pt@Ag 및 Pt@Pd 나노입자 모델을 이용하여 나노입자 표면에 존재하는 Pt 꼭지점과 Ag 및 Pd의 (100)과 (111) 면에 흡착하는 CO와 O₂ 흡착구조와 E_{bind} 를 보여준다. Ag와 Pd (100) 및 (111) 면 위에서 CO보다 좀 더 강한 O₂의 흡착에너지가 계산되었으며, 산소와 친화력이 강한 Pd면의 경우, O₂가 자발적으로 분리되며 흡착하는 것을 알 수 있다(dissociative adsorption).¹⁷⁾ 이러한 경우, 기존에 본 연구자들이 보고한 Pt@Cu 나노입자와 마찬가지로¹²⁾ Pd와 Pt의 계면에서 촉매 반응이 원활하게 일어날 것으로 예상된다. O₂가 자발적으로 분리되지 않는 Pt@Ag 나노입자의 경우, 먼저 Pt와 Ag 계면에서 Pt-CO*와 Ag-O₂* 사이에 OC-OO 형태의 반응 중간 생성물이 발생할 것으로 예상된다. 이러한 반응 중간 생성물은 CO₂로 쉽게 분리될 수 있다는 것이 잘 알려져 있다.¹⁸⁾

Table 1에 이와 같은 CO와 O₂의 E_{bind} 를 본 연구에서 테스트한 Pt@X 나노입자들에 대해 계산하여 나타내었다. Fig. 2에서 보인 Pt@Ag 및 Pt@Pd 나노입자와 함께, Pt@Ru, Pt@Rh 시스템에서 Ru(100), Ru(111), Rh(100), Rh(111) 면에 CO보다 O₂가 강하게 흡착하는 현상이 나타났다. 그러나 이들 나노입자들은 O₂의 분리적 흡착(dissociative adsorption)이 일반적으로 나타났으며, 그 결과 Pt@Ag, Pt@Pd의 경우에 비해 O₂의 흡착에너지가 각각 최대 5배 및 2배까지 증가하였다. 이와 같은 현상으로 볼 때, Pt@Ru 및 Pt@Rh 나노입자들의 표면은 산소 원자(O)로 포화될 것으로 생각되며, CO의 산화에서 방출되는 에너지가 약 3.33 eV임을 고려할 때,

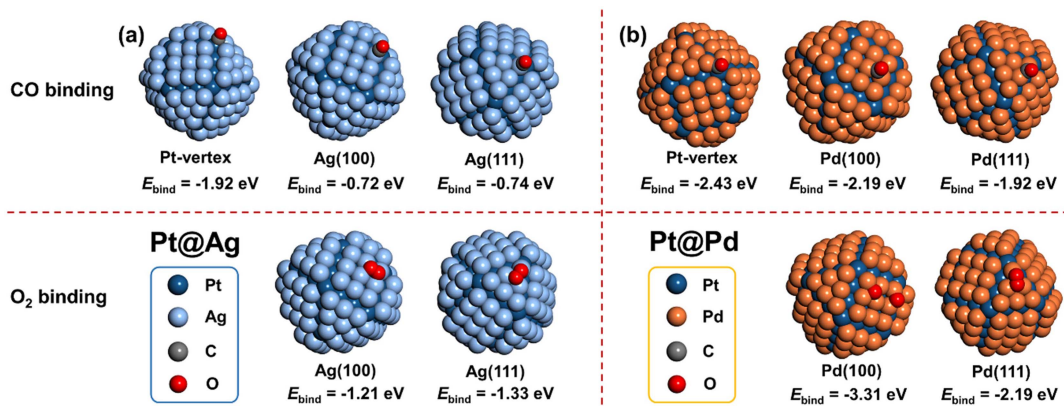


Fig. 2. Energetics of CO and O₂ binding on (a) Pt@Ag and (b) Pt@Pd nanoparticles. The exposed Pt vertex site strongly binds a CO molecule. Au and Pd surfaces deposited on Pt surfaces preferentially bind O₂ rather than CO.

Ru와 Rh 표면에 흡착된 산소 원자를 이용하여 CO를 산화시키기에는 열역학적 구동력이 충분하지 않을 것으로 예상할 수 있다. 또한, Ru과 Rh은 CO에 대해서도 Pt 및 Pd와 유사하거나 그 이상의 친화력을 가지며, CO와 O₂에 대해 보여주는 일관된 강한 흡착력 때문에 Pt@Ru 및 Pt@Rh 나노입자의 경우 표면 전 영역에서 CO와 O₂가 경쟁적으로 흡착할 것으로 생각된다. 본 연구의 목적이 이러한 하나의 나노입자에서 일어나는 경쟁적 흡착 현상을 막고, Pt와 X의 계면을 이용한 bifunctional 촉매 반응을 촉진할 수 있는 이원계 촉매 소재를 전산 모사를 이용하여 제시하는 것임을 고려해 볼 때, Pt@Ru 및 Pt@Rh 나노입자들은 본 연구의 목적과는 부합하지 않는다.

이와는 반대로, Pt@Au의 경우 Au(100) 및 Au(111) 면에서 O₂에 비해 CO가 좀 더 강한 흡착에너지를 보인다. 이와 같은 특성은 산화물과 Au 나노입자로 이루어진 불균일 촉매에서 보고되어왔던 Au의 CO 흡착 및 공급에 대한 역할과 일치하는 결과이며,¹⁸⁻²⁰⁾ Pt@Au 나노입자의 경우 본 논문에서 제시하는 Pt-X 계면을 활용한 촉매 디자인에 부합하지 않는 시스템임을 알 수 있다.

이와 같은 결과들을 바탕으로 Pt@Ag 및 Pt@Pd 나노입자가 본 연구의 목적에 가장 부합하는 시스템으로 나타났다. 특히 이 중에서도 CO와 O₂가 Pt와 Ag에 각각 선택적으로 흡착되는 Pt@Ag의 경우, Ag의 상대적으로 적정한 O₂ 흡착에너지로 인해 Pt와 Ag에 흡착된 CO와 O₂가 추가 표면 반응을 거쳐 CO₂로 생성될 수 있는 충분한 조건을 갖추고 있다. Pt@Pd의 경우, 본 연구의 목적상 필요한 조건들은 만족하고 있으나 Pd(100) 면에서 O₂가 강한 분리적 흡착(dissociative adsorption)을 하기 때문에, 이들이 Pt-Pd 계면에서 활성화되어 CO 산화반응에 이용되기까지는 어려움이 따를 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전자밀도함수이론 계산을 이용하여 Pt 기반 이원계 나노입자들인 Pt@Pd, Pt@Ru, Pt@Rh, Pt@Au, Pt@Ag을 기준으로 Pt의 CO 피독특성을 방지할 수 있는 이원계 나노입자 시스템을 제시하였다. Pt core 나노입자 위에 합금원소들이 ML 단위로 올려진 이원계 나노입자 시스템을 활용하여, 각각의 흡착 구조에 대해 CO와 O₂의 흡착에너지를 계산하였으며, 이들의 상대적/절대적 비교를 통해 Pt와 합금원소가 CO와 O₂를 선택적으로 흡착할 수 있는 나노입자 시스템을 제시하였다.

연구 결과 Pt@Pd 및 Pt@Ag 시스템에서 본 연구의

목적에 부합하는 흡착 특성이 발견되었으며, 그 중에서도 Pt@Ag 시스템에서 보이는 CO와 O₂의 선택적 흡착 및 최적화된 흡착에너지를 고려해 볼 때, Pt@Ag 시스템이 본 연구의 목적을 가장 잘 구현할 수 있는 나노입자 시스템이라고 판단된다.

이원계 금속 나노입자를 이용한 촉매 설계 분야에서는 각 구성원소의 전기적, 구조적 특성을 이해하는 것과 함께, 이를 원자단위에서 컨트롤하고 디자인하려는 시도들이 나타나고 있다. 본 연구 역시 이와 같은 원자단위 촉매 디자인을 이용하여 촉매 표면의 무질서도를 낮추어 촉매 반응의 안정성과 지속성을 추구하려는 시도이며, 추후 관련 나노촉매 및 나노소재 설계 연구에 지향점을 제시해줄 수 있을 것이다.

Acknowledgement

This work was supported by research fund of Chungnam National University.

References

1. W. Yu, M. D. Porosoff, and J. G. Chen, *Chem. Rev.*, **112**, 5780 (2012).
2. J. Wang, H. Chen, Z. Hu, M. Yao, and Y. Li, *Catal. Rev.*, **57**, 79 (2015).
3. J. Greeley and M. Mavrikakis, *Nat. Mater.*, **3**, 810 (2004).
4. J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, and C. H. Christensen, *Nat. Chem.*, **1**, 37 (2009).
5. S. H. Joo, J. Y. Park, C.-K. Tsung, Y. Yamada, P. Yang, and G. A. Somorjai, *Nat. Mater.*, **8**, 126 (2008).
6. X. Huang, Z. Zhao, L. Cao, Y. Chen, E. Zhu, Z. Lin, M. Li, A. Yan, A. Zettl, Y. M. Wang, X. Duan, T. Mueller, and Y. Huang, *Science*, **348**, 1230 (2015).
7. V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, and N. M. Marković, *Science*, **315**, 493 (2007).
8. T. Engel and G. Ertl, in *Advances in Catalysis*, Vol. 28, pp. 1-78, edited by D. D. Eley, H. Pines, and P. B. Weisz, Academic Press (1979).
9. S. Alayoglu, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, and B. Eichhorn, *Nat. Mater.*, **7**, 333 (2008).
10. S. B. Simonsen, I. Chorkendorff, S. Dahl, M. Skoglundh, J. Sehested, and S. Helveg, *J. Catal.*, **281**, 147 (2011).
11. M. Wakisaka, S. Mitsui, Y. Hirose, K. Kawashima, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23489 (2006).
12. K. Shin, L. Zhang, H. An, H. Ha, M. Yoo, H. M. Lee, G. Henkelman, and H. Y. Kim, *Nanoscale*, **9**, 5244 (2017).

13. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
14. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992).
15. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B*, **50**, 17953 (1994).
16. E. V. Carino, H. Y. Kim, G. Henkelman, and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4153 (2012).
17. H. Y. Kim and G. Henkelman, *ACS Catal.*, **3**, 2541 (2013).
18. H. Y. Kim, H. M. Lee and G. Henkelman, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1560 (2012).
19. H. Ha, H. An, M. Yoo, J. Lee and H. Y. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 26895 (2017).
20. H. Y. Kim and G. Henkelman, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 216 (2013).