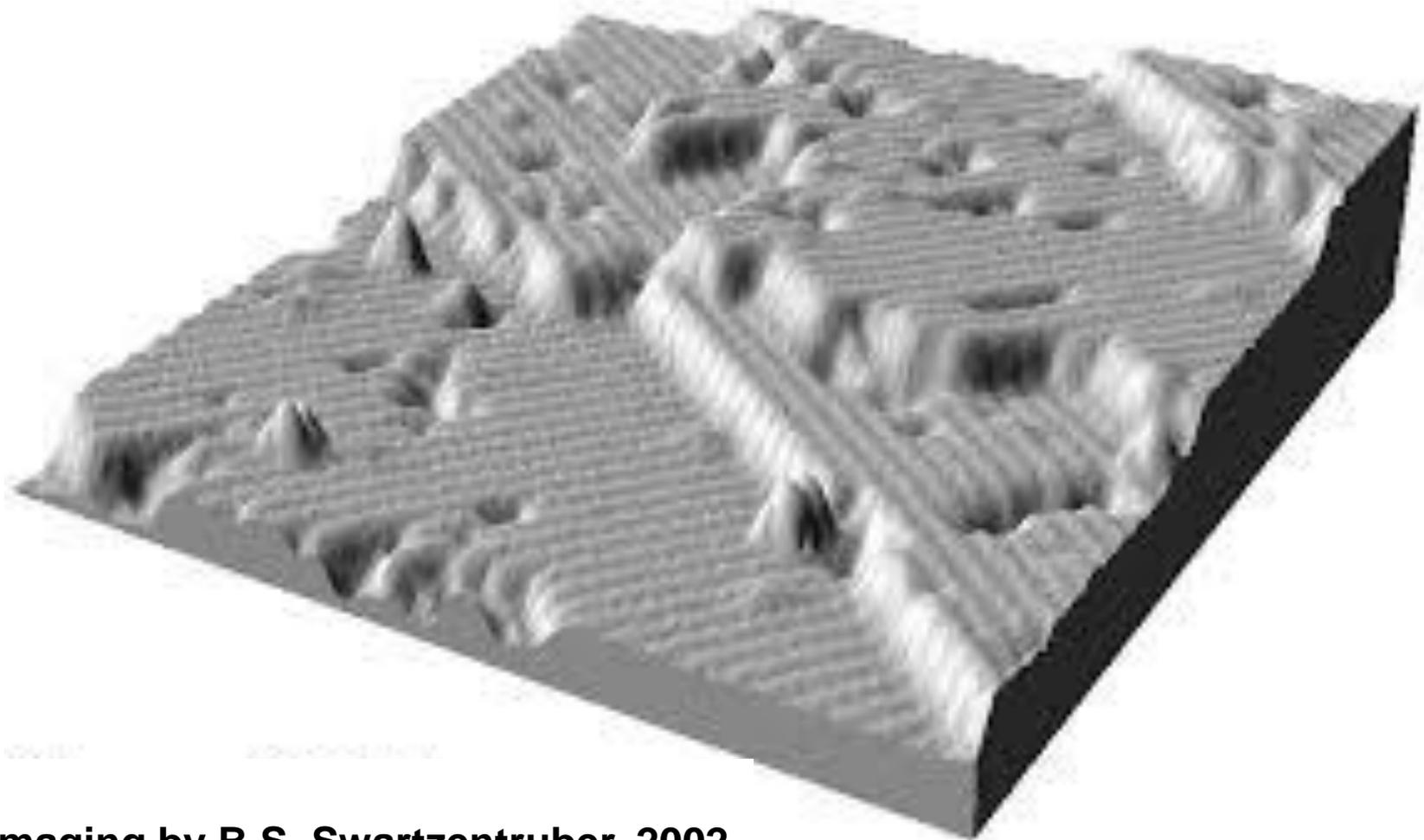


# **Active Sites/Centers in Catalysts**

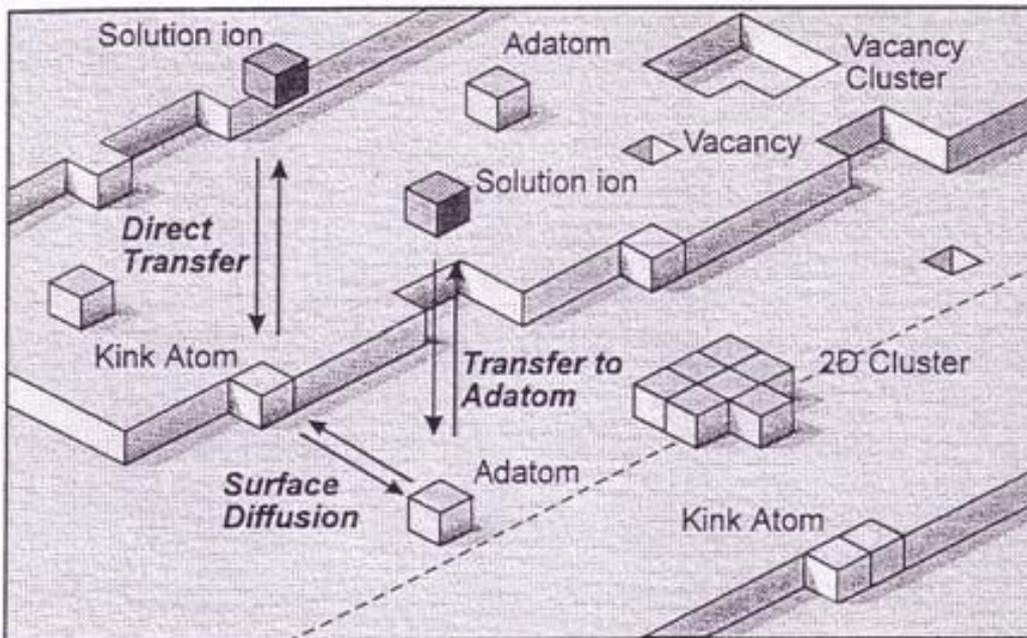
# A surface of a Si (001) crystal plane



Imaging by B.S. Swartzentruber, 2002

# A notional approach to crystallization process of a crystal

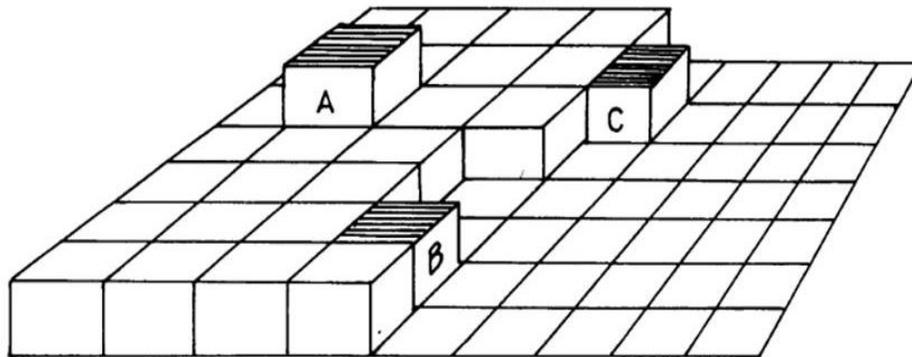
The theory of Kossel and Stranski: “kink site position”, “half crystal position” or growth site of the crystal



- i) located in the lattice plane as ad-atoms or ad-ions
- ii) located in a crystal edge (step) or in a kink position
- iii) located in a kink position
- iv) incorporated in the crystal lattice

# Crystal growth: adsorption layer theory

“Kossel, Stranski and Volmer (KSV theory)”



Possible lattice sites for the attachment of adsorbed atoms: A. Surface site; B. Ledge-kink site; C. Ledge site.

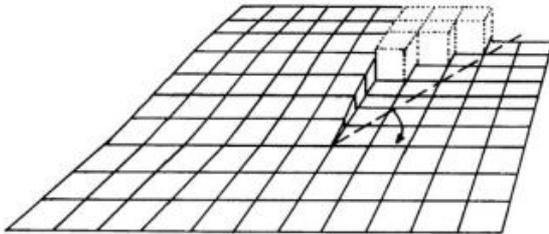
shows possible attachment sites for adatoms at the growth surface. The maximum binding energy between an adatom and the existing crystal lattice occurs for incorporation at a kink in a surface ledge, whilst at any point on the ledge the binding energy will be greater than for an adatom attached to the flat surface. This theory, together with those outlined below, form the basis of modern crystal nucleation theory and have therefore been discussed in

# Crystal growth: screw dislocation theory

“Burton, Cabrera and Frank (BCF theory)”

“Spiral growth theory”

One of the major drawbacks of early nucleation theories was that once the kinked ledge had received sufficient adatoms to move it to the edge of the crystal it could no longer function as a low energy nucleation site. Generation of a new ledge then required

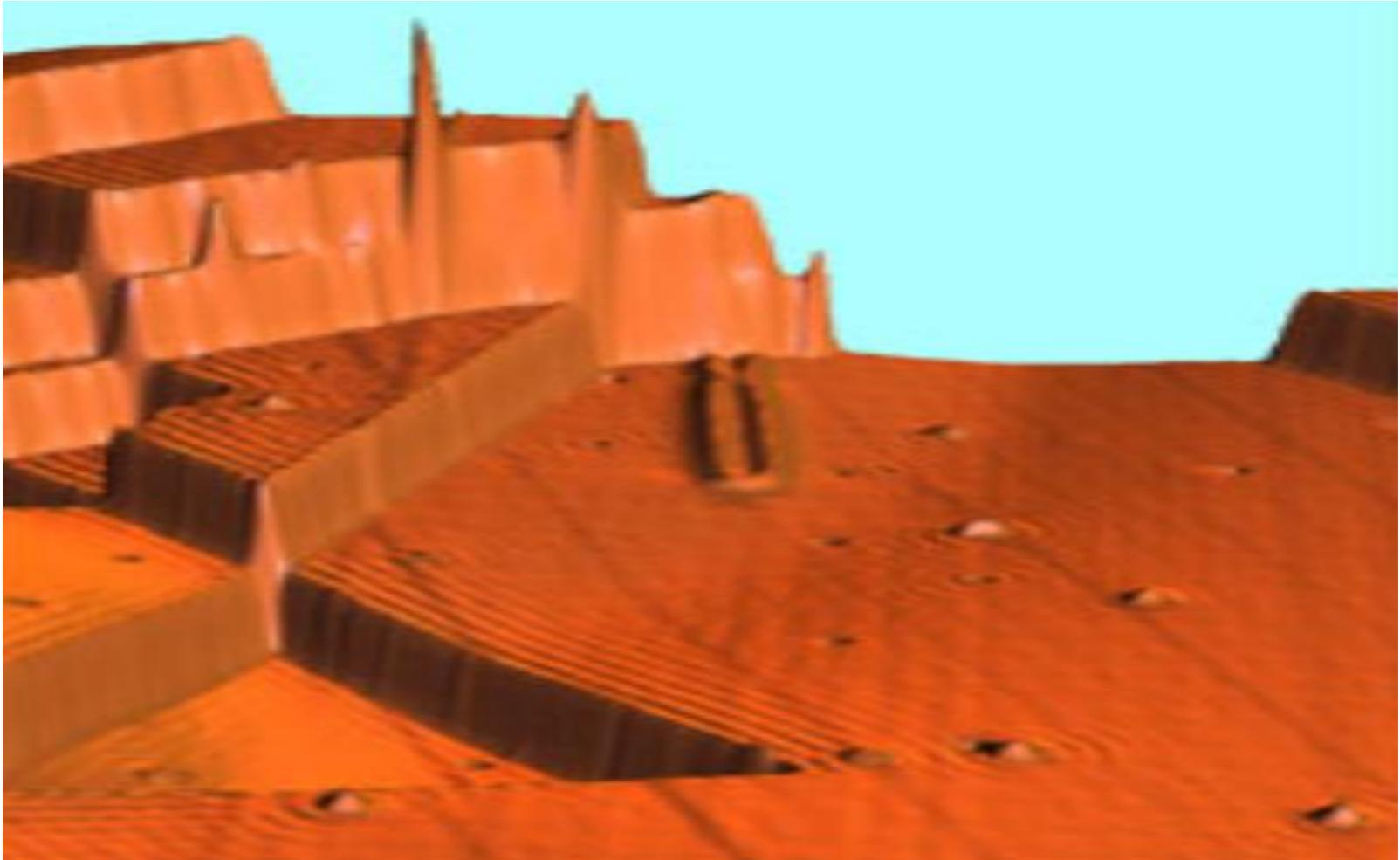


Schematic diagram of the growth surface showing nucleation sites (broken lines) at the surface step produced by an emergent screw dislocation. Continued nucleation causes the step to rotate in the arrowed direction, to the original position one atomic layer higher

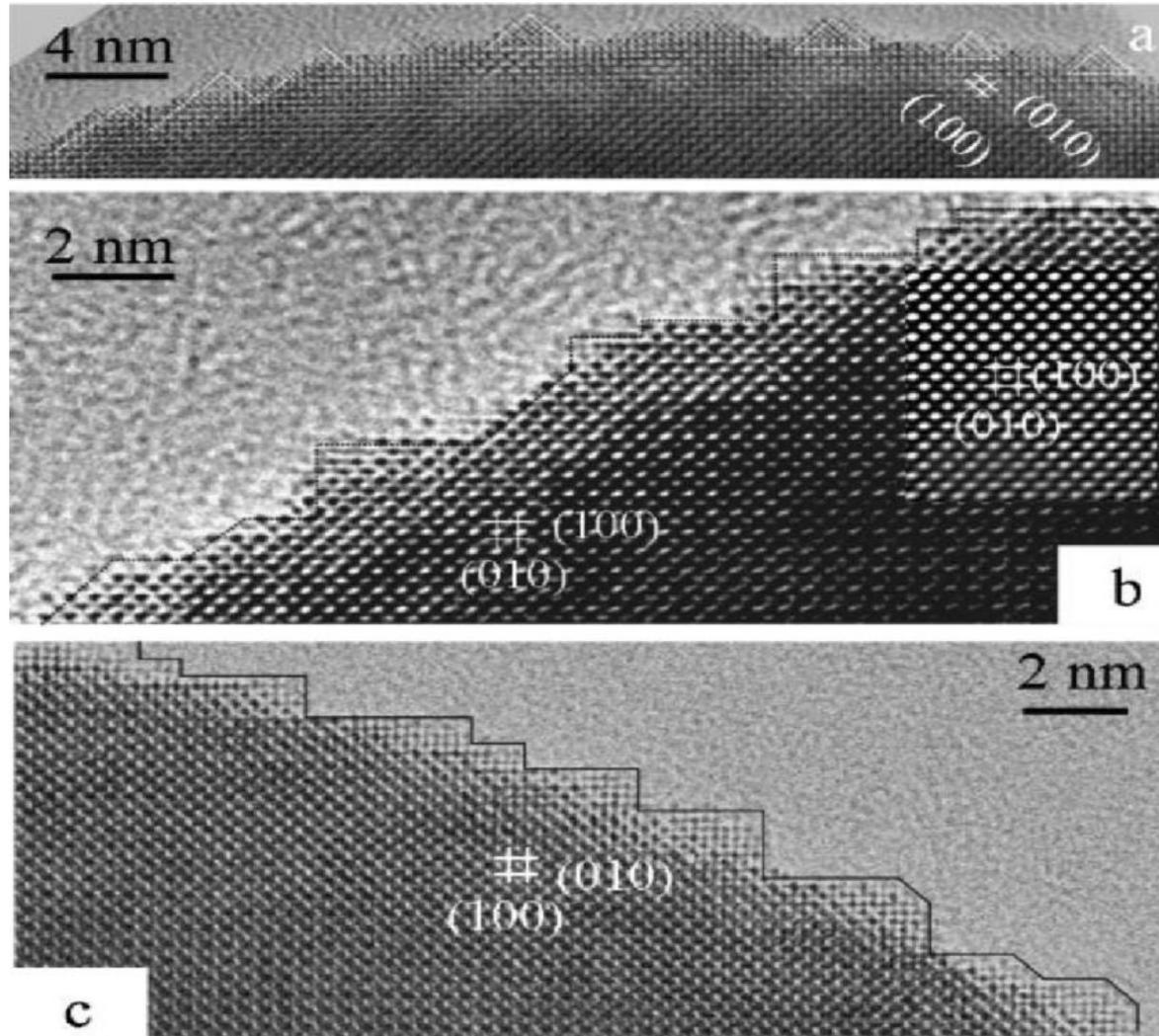
The calculated growth rate for this mechanism is found in good agreement with observations.

The spiral growth patterns have been observed on a large number of crystals grown by different methods.

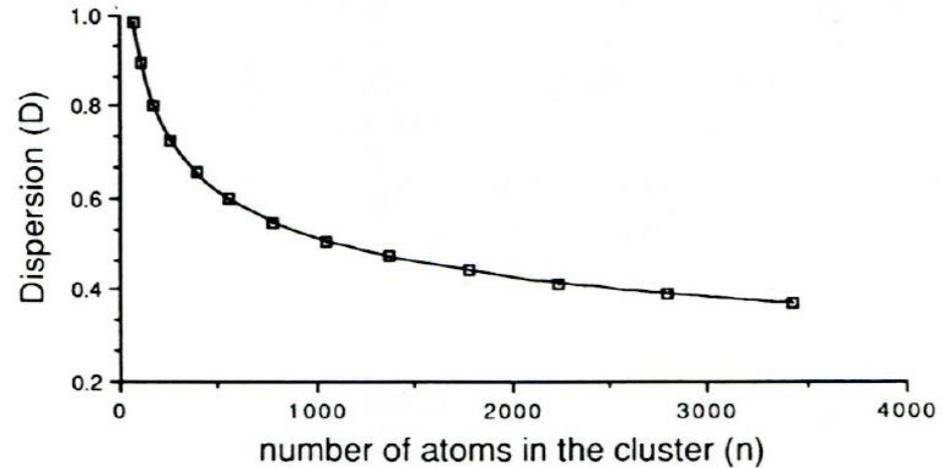
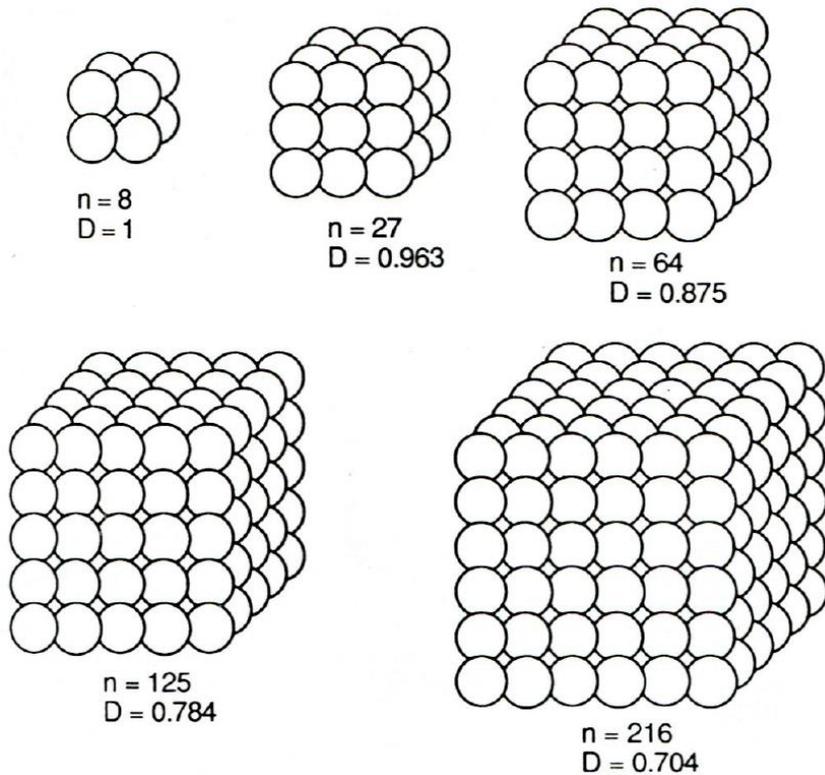
# A STM image of terrace in a Cu surface



# A HR-TEM image of step and kink in BaTiO<sub>3</sub>



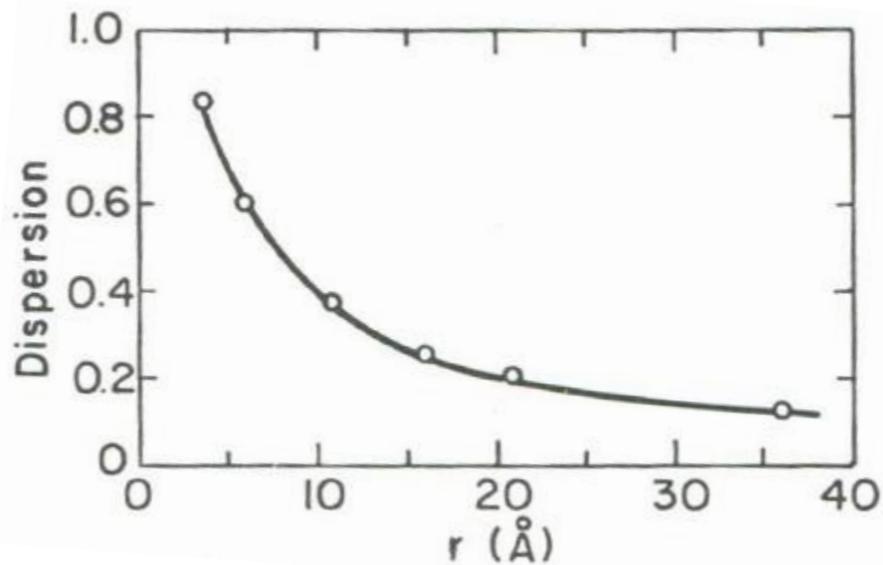
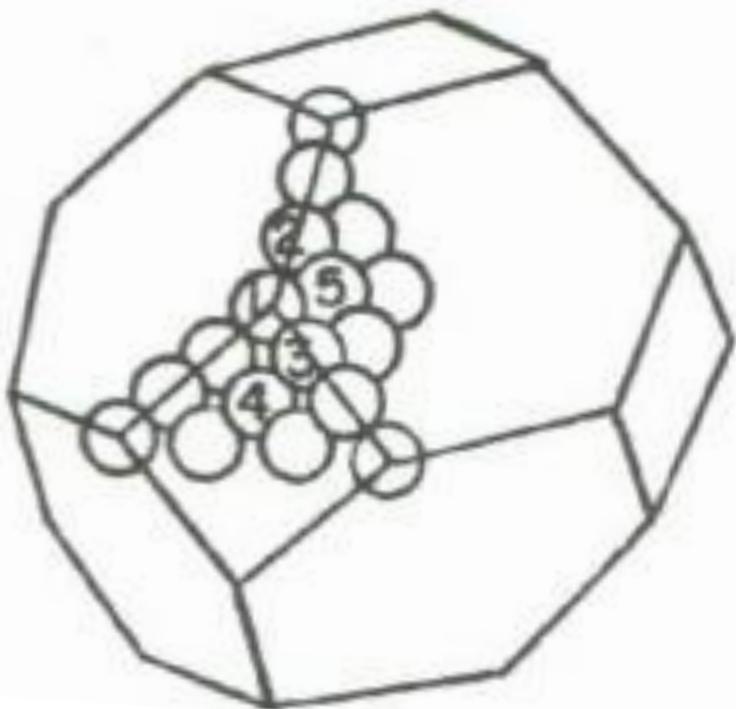
# Particle size of solids and its exposure to surfaces



$$D \propto \frac{1}{d_p}$$

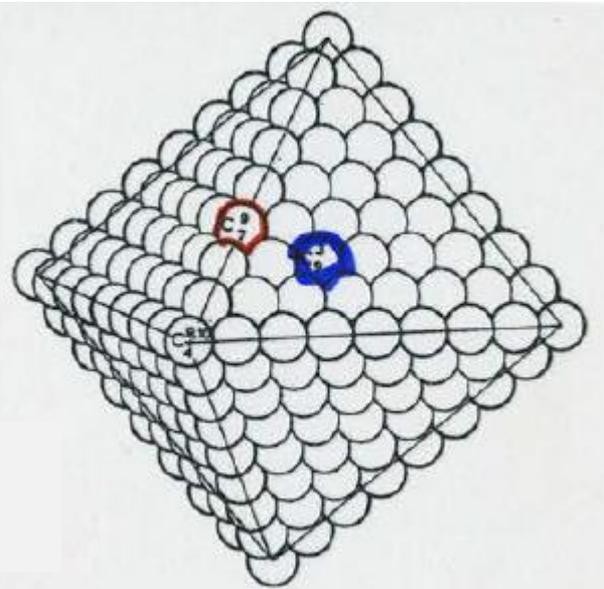
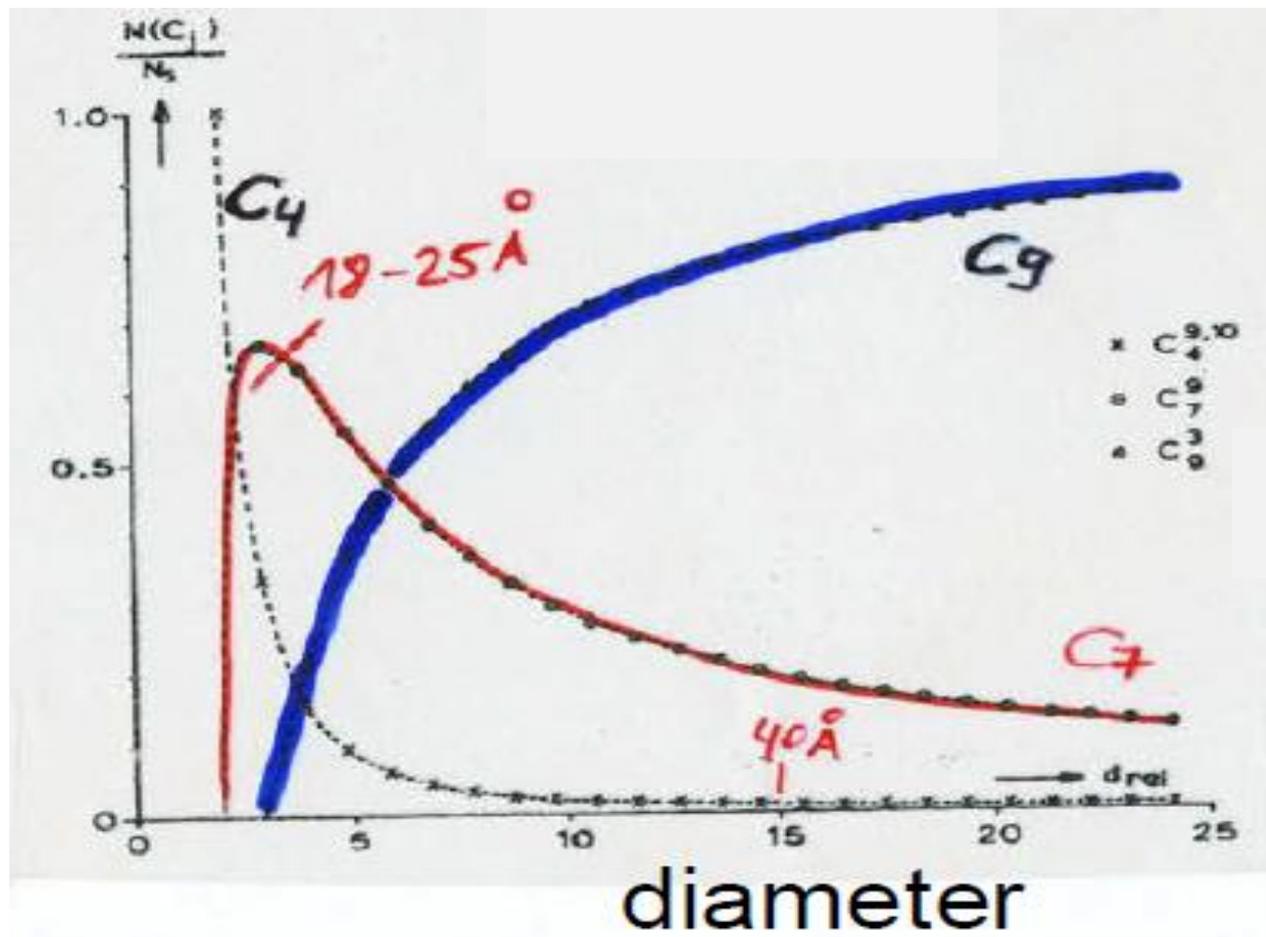
**D**: dispersion  
 **$d_p$** : particle size

# Exposure of cubo-octahedral particles to surfaces



**Site 1:**  
**Site 2:**  
**Site 3:**  
**Site 4:**  
**Site 5:**

# Changes in # of active sites wrt particle size



# 촉매활성 - 정량적 표현

## ◆ 반응시간

- 일정 온도에서 일정 수준의 생성물이 생성되는데 필요한 시간

## ◆ 반응온도

- 일정시간에 일정 수준의 생성물이 생성되는 온도

## ◆ 전환율(conversion)

- 반응물이 전환된 백분율

## ◆ 반응속도상수(rate constant)

- 반응속도에 대한 정량적인 수치

## ◆ 전환횟수(turnover frequency)

- 단위 시간 단위 활성점에서 반응하는 반응물 분자 개수

(molecules site<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)

# 촉매작용

◆ 촉매작용이 나타나는 이유:

표면의 특정한 원자나 원자집단 → 기하학적 시각

전하의 이동 → 전자론적 시각

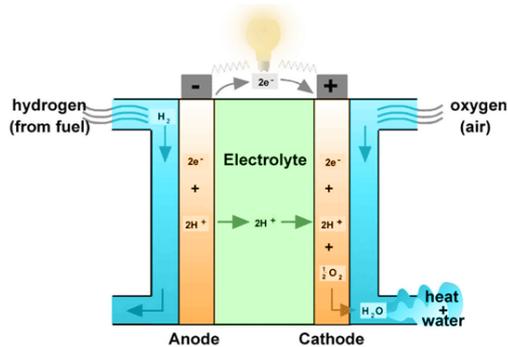
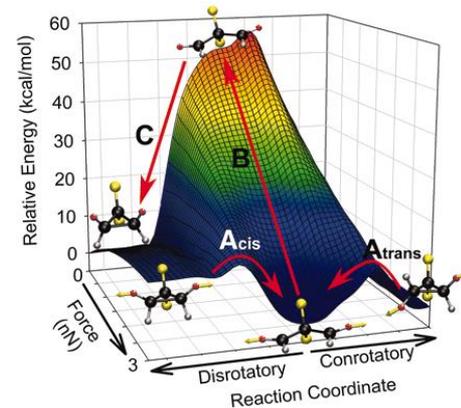
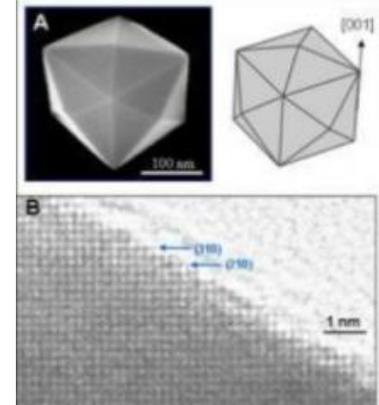


Fig. 2. Schematic of a PEM fuel cell operation. Source: World Fuel Cell Council.

화학반응의 경로 → 화학적 시각

24-facet nanocrystals →  
four times higher than  
commercial platinum  
catalysts



# 촉매활성 – 기하학적 시각

◆ 백금의 알갱이 크기에 따라 촉매 작용이 상당히 다름!

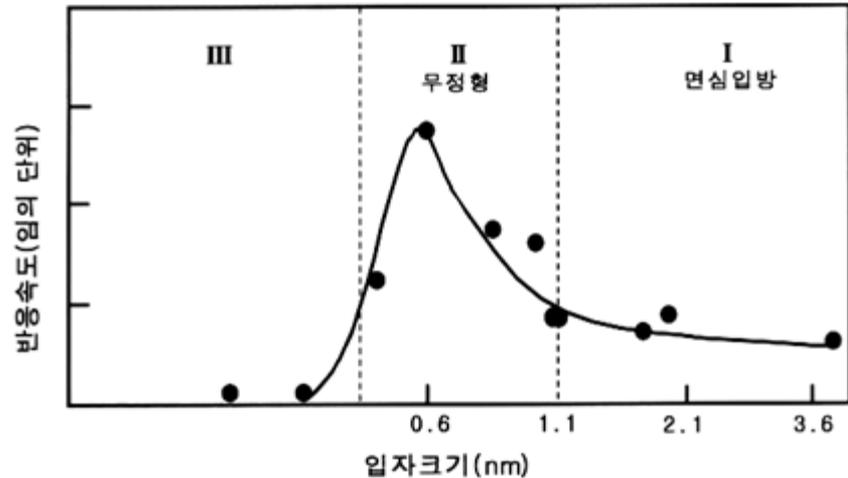
◆ 알갱이 크기가 다른 백금 촉매에서 에틸렌의 수소화반응.

◆ 백금 알갱이 크기에 따라 결정구조와 노출된 결정면이 달라 촉매 활성이 크게 다름.

◆ 알갱이 크기에 따라 표면 원자 배열 방법이 다르기 때문

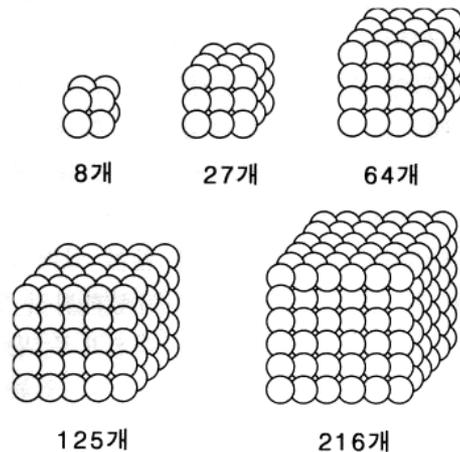
- 기하학적 차이로 **표면 원자의 에너지와 상태가 달라서!**
- 촉매 활성이 나타나는 이유

알갱이 크기(nm)	0.8 ~ 1.2	1.5 ~ 3.0
$d_{rel}$	3 ~ 5	6 ~ 12
구조	이십면체	면십입방격자



# 알갱이 크기와 표면 원자의 상태

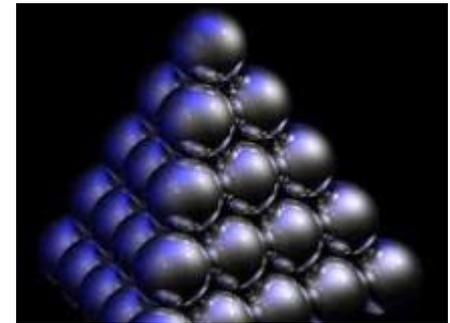
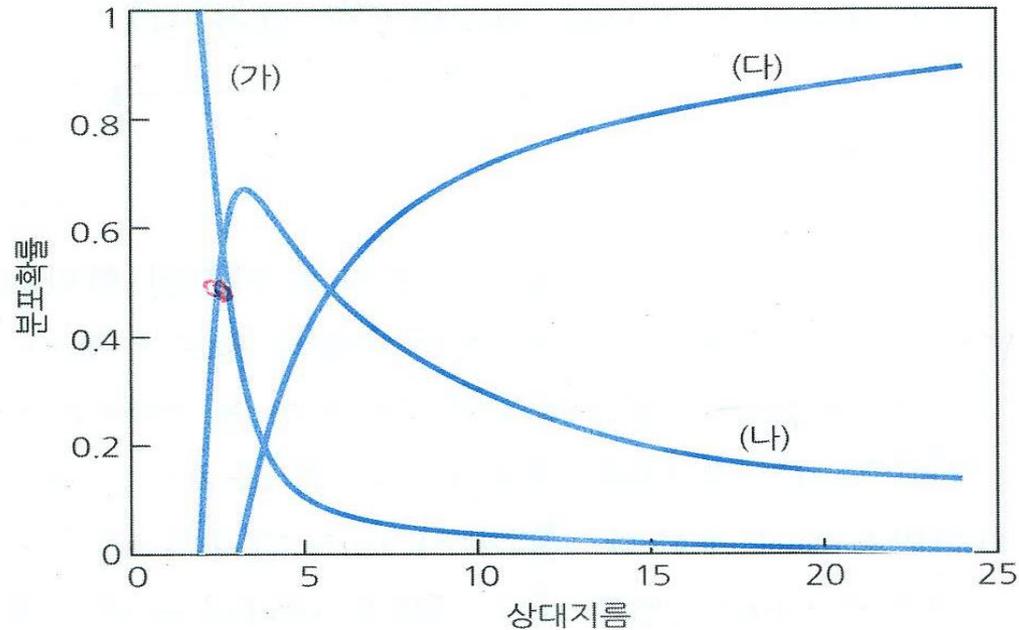
## ◆ 표면원자/전체원자



## ◆ 위치에 따른 배위수

원자의 위치	배위수
면심 입방결정의 꼭지점	3
정팔면체와 마름모꼴 십이면체의 꼭지점	4
정육면체 및 마름모꼴 십이면체의 모서리	5
입방형 팔면체의 정점, 정사면체의 모서리, 정이십면체의 꼭지점	6
정팔면체와 입방형 팔면체의 모서리	7
정이십면체의 모서리	8
(111)면	9
(311)면, (111)면과 (100)면의 계단	10
(110)면, (111)면에 있는 계단	11

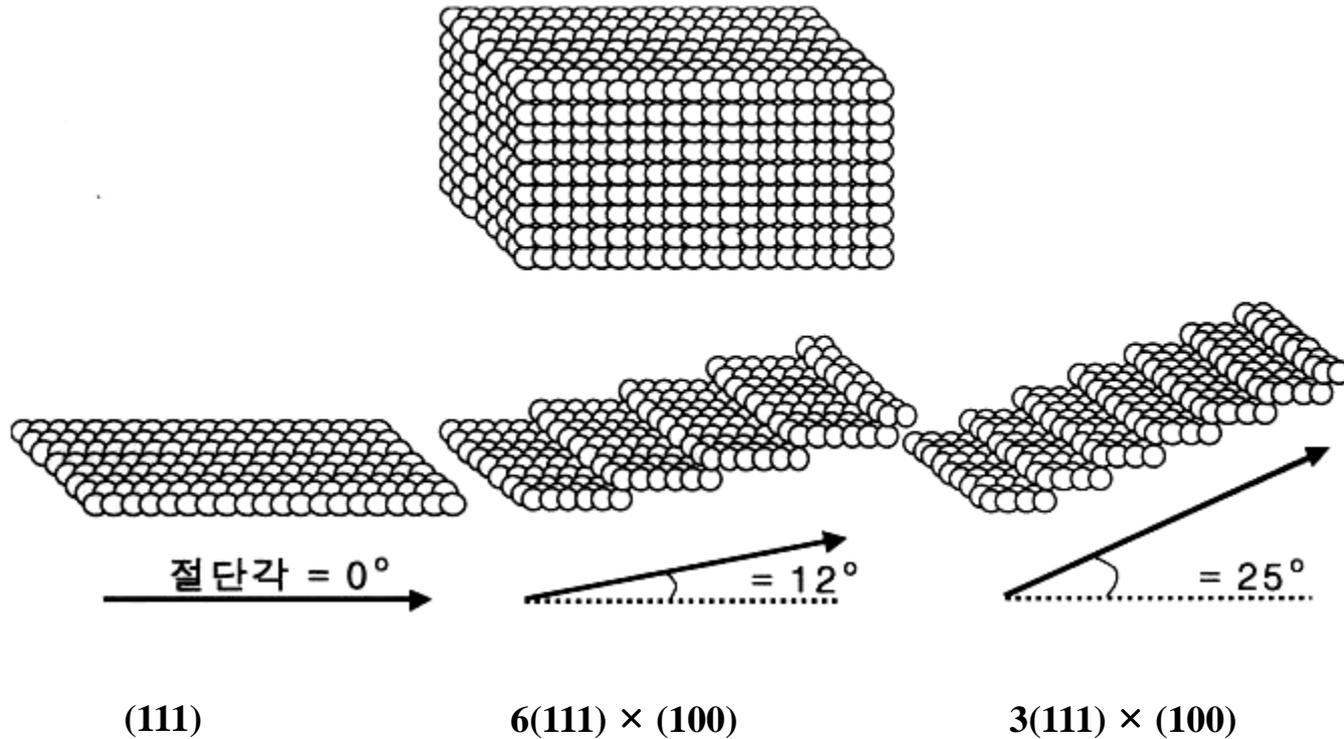
# 입자크기와 표면원자의 위치별 분포



→ 면심 입방 정팔면체 결정에서 원자가 꼭지점(가), 모서리(나), 면(다)에 있는 원자의 분포 확률

- ◆ 알갱이 크기에 따라 촉매 활성이 다름. - 구조 민감 촉매
  - 표면 원자의 위치(꼭지점, 모서리, 면) 분포가 변함.
  - 알갱이가 커지면 꼭지점 원자의 비율은 급격히 낮아짐.
  - 꼭지점 원자가 활성점이라면 → 큰 알갱이에서 꼭지점 원자 개수가 작고 촉매 활성이 약함.

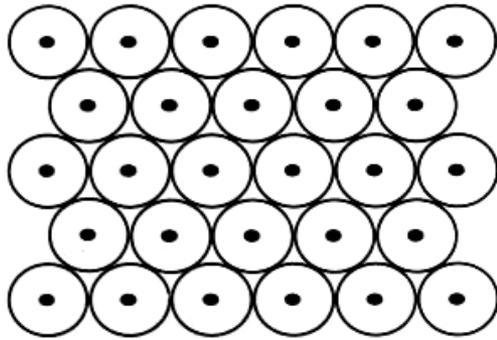
# 계단이 있는 결정면



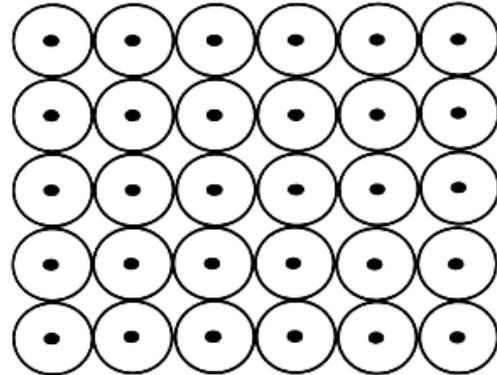
◆ 제조 방법에 따라 촉매 활성이 크게 다름.

# 결정면과 흡착성질

◆ 결정면에 따라 원자의 배열 형태와 원자간 거리가 달라 흡착성질이 다름.



(가)

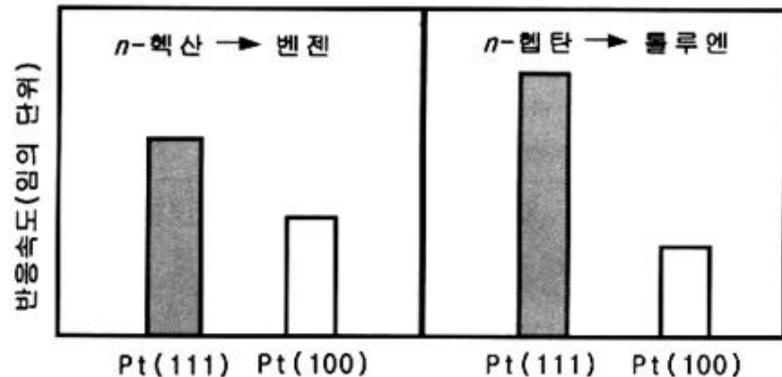


(나)

→ 평평한 백금 결정에서 (가) (111)과 (나) (100) 결정면

◆ 벤젠이나 시클로헥산은 Pt(100)면에 비해 Pt(111)면에 더 강하게 흡착함.

◆ Pt(111)면에서 촉매 활성이 더 높음.

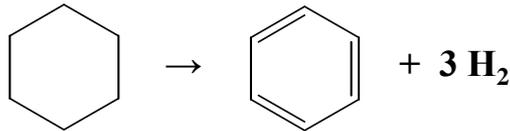


# Catalysis - multiplet theory

## ◆ Balandin's multiplet theory(결합자리이론)

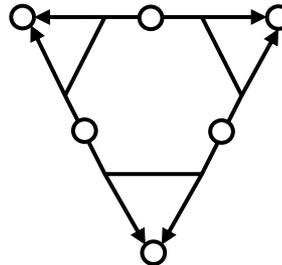
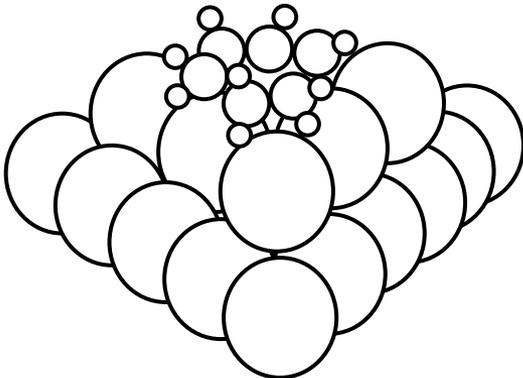
- 금속원자의 결합거리, 배열구조, 반응물과 결합할 수 있는 자리의 개수를 근거로 촉매활성을 설명하는 이론
- 촉매반응에 따라 활성점의 구조가 다르기 때문에 촉매표면의 조성, 표면원자의 배위수, 결정면에 따라 촉매활성이 다름.

## ◆ Dehydrogenation of cyclohexane



## ◆ Multiplet theory for dehydrogenation of cyclohexane on metals

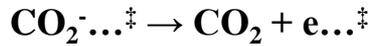
- 표면원자가 육각형 형태로 배열된 촉매에서 활성이 높다고 주장함.



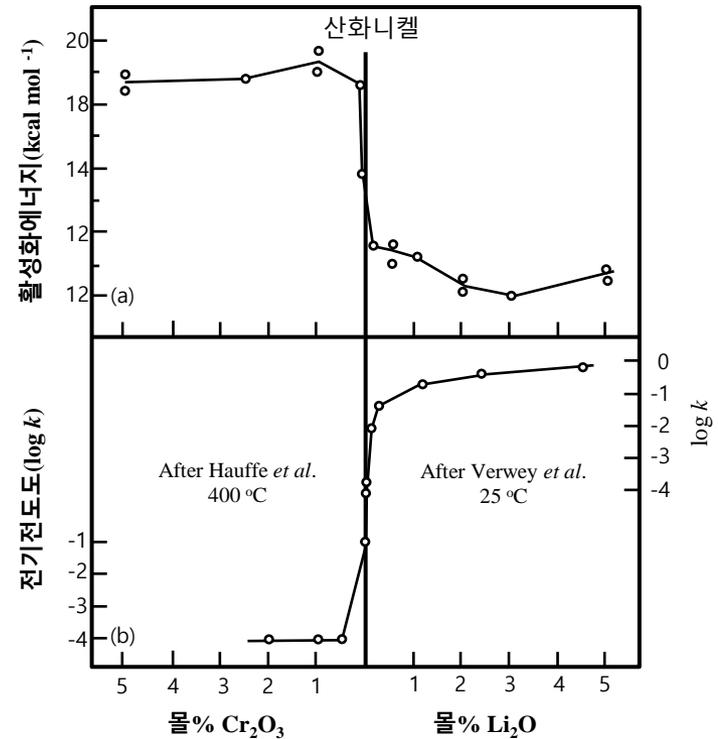
\* Multiplet: 다중선, 다중항(상태)

# 촉매활성 - 전자론적 시각

- ◆ 산화니켈 촉매의 전기전도도에 따라 일산화탄소 산화반응에서 촉매활성이 달라짐!



- ◆ 전자의 이동이 촉매반응의 속도를 결정함.  
- 전자론적 성질 차이가 활성 차이의 이유



\* doping

# 고체의 전자적 성질

◆ 전기 전도도: specific conductivity,  $\sigma$

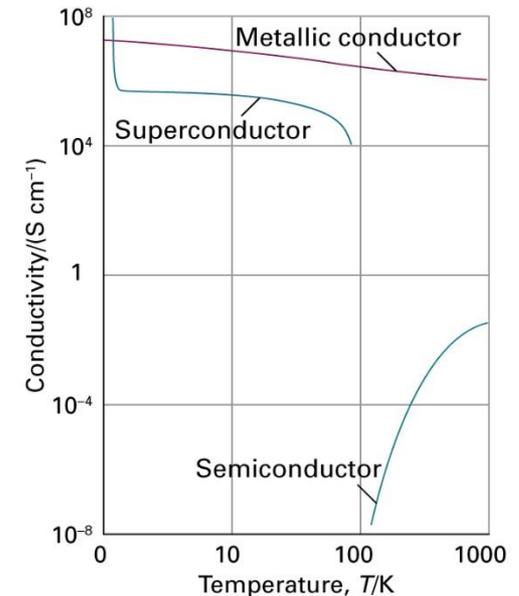
결정이나 펠렛의 전기전도도

i.e. 단위 면적당 또는 단위 길이당(unit cross-sectional area and unit length)

단위:  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $\text{ohm}^{-1} \text{m}^{-1}$ ,  $\text{S m}^{-1}$  (where 1 siemen,  $\text{S} \equiv 1 \text{ohm}^{-1}$ )

## 전기전도도 범위

전기전도도 범위		
	물질	$\sigma$ ( $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
Ionic conduction	Ionic crystals	$< 10^{-18} - 10^{-4}$
	Solid electrolytes	$10^{-3} - 10^1$
	Strong (liquid) electrolytes	$10^{-3} - 10^1$
Electronic conduction	Metals	$10^1 - 10^5$
	Semiconductors	$10^{-5} - 10^2$
	Insulators	$< 10^{-12}$



# 고체의 분류 - M-O 결합 세기 기준

- ◆ 금속: M-O 결합이 매우 약하여 산소가 붙어 있지 않음.
- ◆ 반도체: M-O 결합의 세기가 중간 정도여서, 조건에 따라 산소 원자를 주거나 받을 수 있음.
- ◆ 절연체: M-O 결합이 매우 강하여 산소 원자가 강하게 결합되어 있음.

⇒ 전기장을 가해도 전자가 이동하지 않으므로 전기를 통하지 않음.  
전자밀도가 낮거나 높은 자리가 형성됨(산점, 염기점)

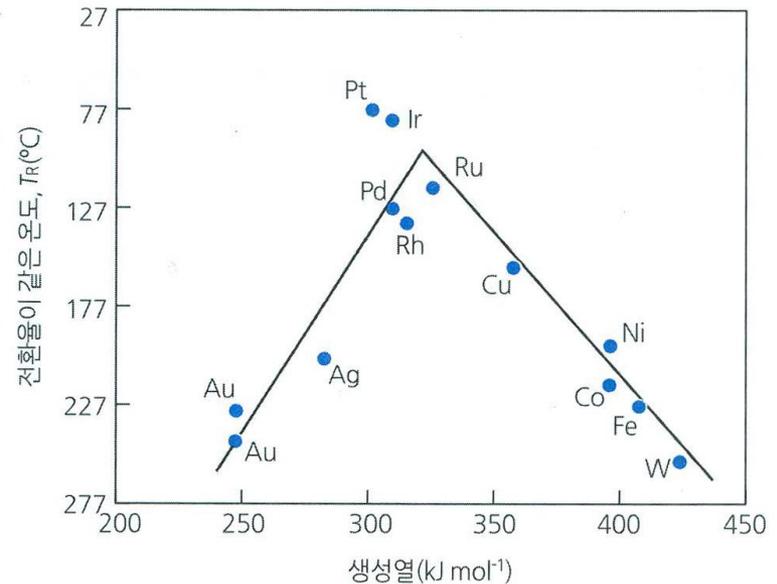
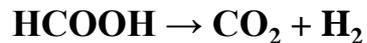
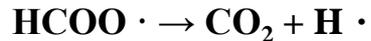
※ 전자의 이동 가능성 - 촉매의 전자적 성질 - 어떤 물질의 촉매 가능성 가름.

물질	M-O 결합세기	활성화	표면반응	적용 반응
금속	약함	수소, 산소	$\text{H}_2 + 2 \text{M} \rightarrow 2 \text{H-M}$ $\text{O}_2 + 2 \text{M} \rightarrow 2 \text{O-M}$	수소화반응 탈수소화반응 완전산화반응
반도체	중간	격자산소	$\text{M-O} + \text{R} \rightarrow \text{M-RO}$	부분산화반응 수화반응
절연체	강함	극성 물질	$\text{H-Zeol} + \text{RCH=CH}_2$ $\rightarrow \text{Zeol}^+ + \text{RCH}_2\text{CH}_3^+$	이성질화반응 알킬화반응

# 촉매활성 - 화학적 시각

## ◆ 금속 촉매의 활성

- 화산형 곡선(volcano plot)
- 흡착세기
- 반응온도
- 반응물 농도에 따라서?

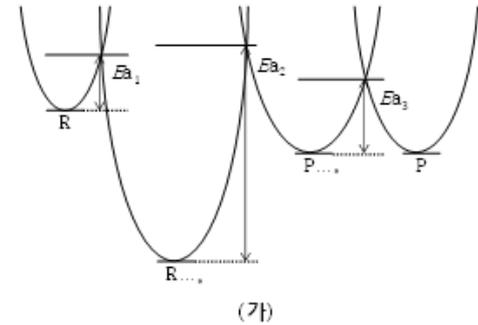


## ◆ 반응경로가 촉매반응의 속도를 결정함.

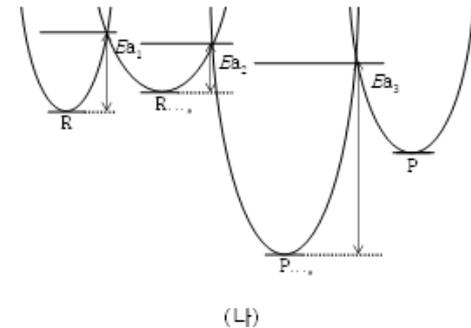
- 반응경로 별 속도 차이가 활성 차이의 이유

# (Continued)

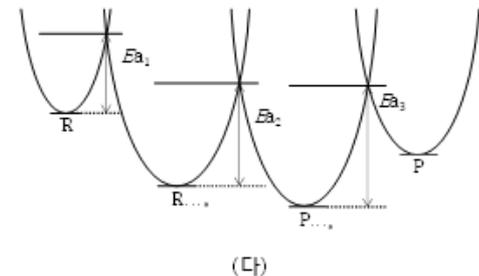
- ◆ 반응물이 아주 강하게 흡착할 때
  - 흡착한 반응물의 농도는 높음.
  - 표면반응의 활성화에너지가 큼.
  - 촉매반응이 **느림**.



- ◆ 생성물이 아주 강하게 흡착할 때
  - 흡착한 생성물의 농도는 높음.
  - 탈착을 위한 활성화에너지가 큼.
  - 촉매반응이 **느림**.



- ◆ 반응물과 생성물이 적절한 세기로 흡착할 때
  - 흡착한 반응물과 생성물이 적절함.
  - 흡착, 표면반응, 탈착을 위한 활성화에너지가 비슷함.
  - 촉매반응이 **빠름**.



# 촉매 활성점의 종합

◆ 활성점, 활성자리(active center, active site)

◆ 1925년 Taylor가 제안

◆ 제안 근거

- 1) 촉매의 표면 전체가 반응에 참여하지 않음.
- 2) 소량의 독(poison)에 의해 촉매 활성이 급격히 저하됨.
- 3) 활성물질의 구조에 따라 촉매 활성이 크게 다름.  
- 소성 조건에 따라 촉매 반응의 전환율과 선택성이 크게 달라짐.
- 4) 합금 조성에 따라 촉매 활성이 크게 다름.  
- 특정 조성의 표면 자리에서만 촉매작용을 나타냄.

◆ 활성점: 촉매작용을 나타내는 표면의 특수한 자리,  
원자(atom) 또는 원자의 집합(ensemble)

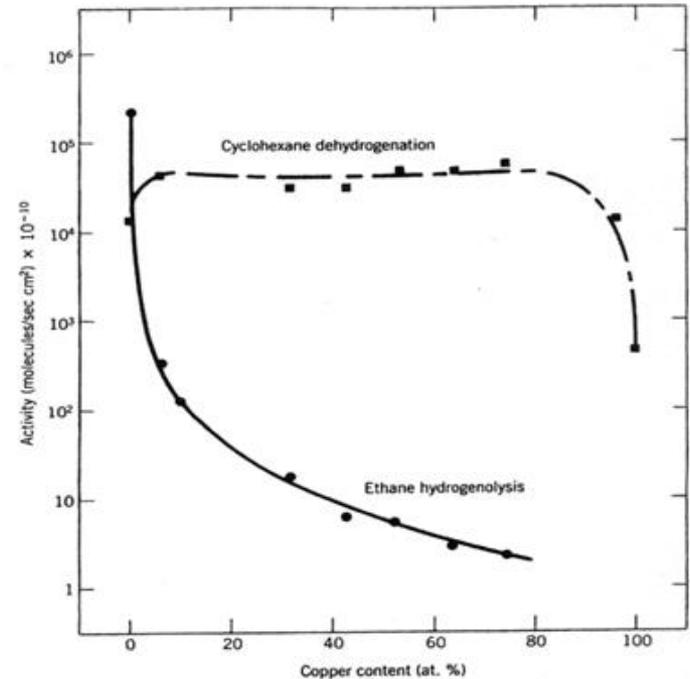
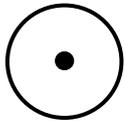


Figure 2.9 Activities of Ni-Cu catalysts for the hydrogenolysis of ethane to methane and the dehydrogenation of cyclohexane to benzene (6). (Reprinted with permission from Academic Press, Inc.)

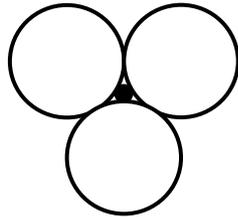
[J.H. Sinfelt, "Bimetallic catalysts, Discoveries, Concepts, and Applications", John Wiley & Sons, New York (1983), p26]

# 고체의 표면구조와 활성점

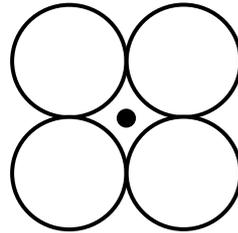
◆ 활성을 나타내는 표면 원자의 집단 – ensemble



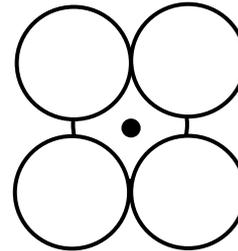
Top



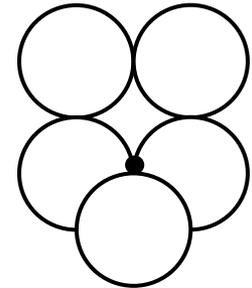
B<sub>3</sub>



B<sub>4</sub>



B<sub>5</sub>(110)



B<sub>5</sub>(113)

◆ 고체 표면 구조를 알려면?

→ 고체의 구조를 알아야!

◆ 고체: 결정성 물질과 무정형 물질

◆ 표면 구조와 내부 구조

→ 연속성과 단절!

◆ 표면의 안정성

→ 내부 구조와 연계

# 금속의 결정구조

표 3.2 금속의 결정구조

Li bcc	Be hcp	hcp: 육방조밀채움구조 ccp (fcc): 입방조밀채움구조 bcc: 체심입방격자 dhcp: 이중육방 조밀채움구조 (double hexagonal closed-packed structure)										B —
Na bcc	Mg hcp											Al ccp
K bcc	Ca ccp	Sc hcp	Ti hcp	V bcc	Cr bcc	Mn —	Fe bcc	Co hcp	Ni ccp	Cu ccp	Zn hcp	Ga —
Rb bcc	Sr ccp	Y hcp	Zr hcp	Nb bcc	Mo bcc	Tc hcp	Ru hcp	Rh ccp	Pd ccp	Ag ccp	Cd —	In —
Cs bcc	Ba bcc	La dhcp	Hf hcp	Ta bcc	W bcc	Re hcp	Os hcp	Ir ccp	Pt ccp	Au ccp	Hg —	Tl hcp

◆ bcc 결정구조: 알칼리금속, 알칼리 토금속에 흔히 나타남.

입방결정 단위세포의 중심에 원자가 하나 놓임.

이웃하는 원자 8개, 공간 68%만 채워짐.

◆ dhcp 결정구조: hcp 구조와 비슷하나 격자상수의 비(c/a)가  $4\sqrt{2/3} \sim 3.267$  사이에 있어야 함.

# 고체의 결정구조

## ◆ Crystal

- 구성 요소들(원자, 분자, 이온)이 특정한 방법에 따라 삼차원적으로 규칙적으로 배열되어 있어서 내부적 규칙성이 외부적으로 나타나 있는 고체를 결정이라고 함.
- 대부분의 물질은 한 가지 이상의 결정상(crystalline phase)을 형성하며, 결정의 구조는 실용적으로 매우 중요함.

## ◆ Unit cell

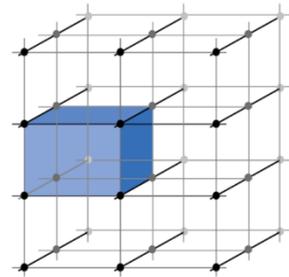
- 결정의 가장 작은 기본 단위: 보통 여덟 개의 격자점(평행육면체, parallelepiped)으로 이루어짐.
- 단위세포가 삼차원적으로 규칙적으로 반복해서 쌓임으로써 결정성 고체구조가 형성함.

## ◆ Crystal system

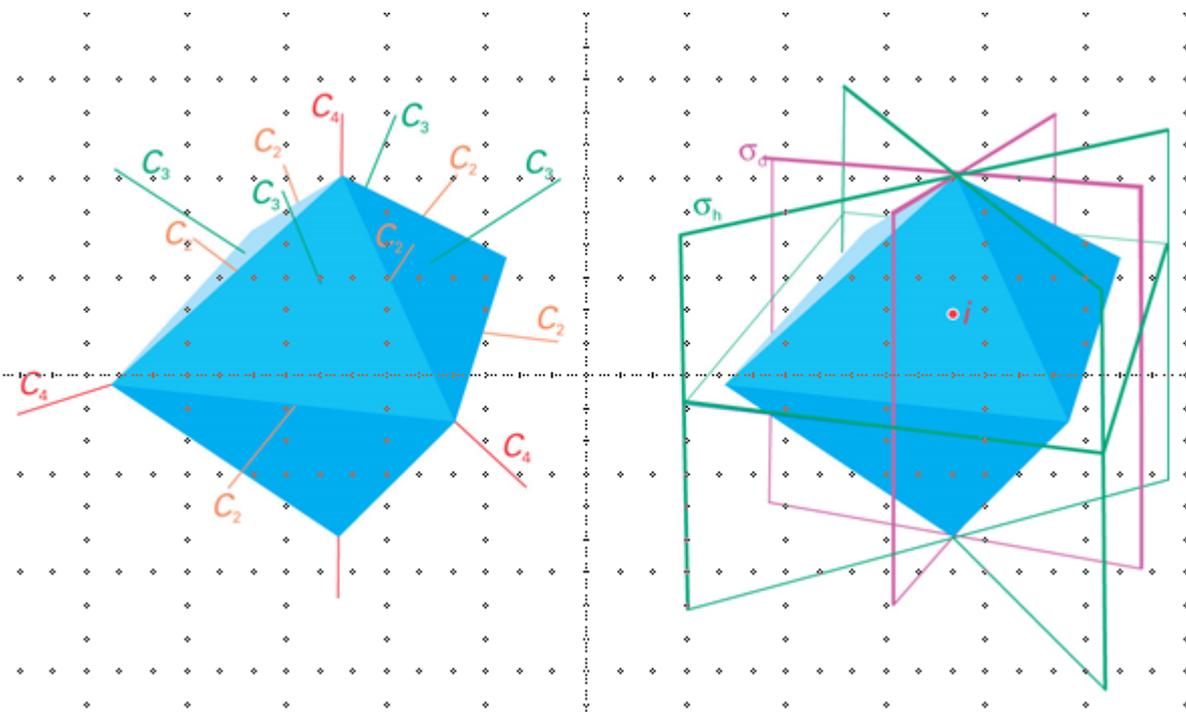
- 구조의 대칭성(symmetry)에 따라 일곱 개의 결정계로 분류함.

## ◆ Order

- 먼거리(long-range) 규칙성, 짧은거리(short-range) 규칙성
- 고체, 액체, 기체

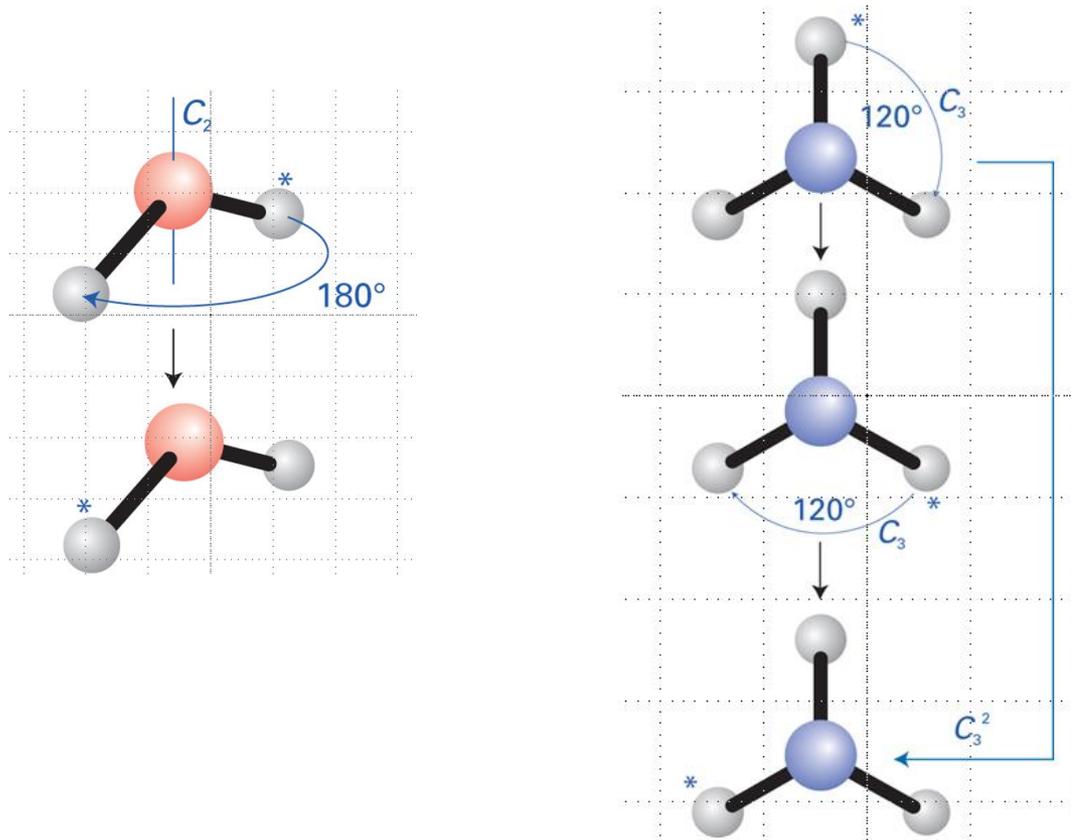


# Symmetry



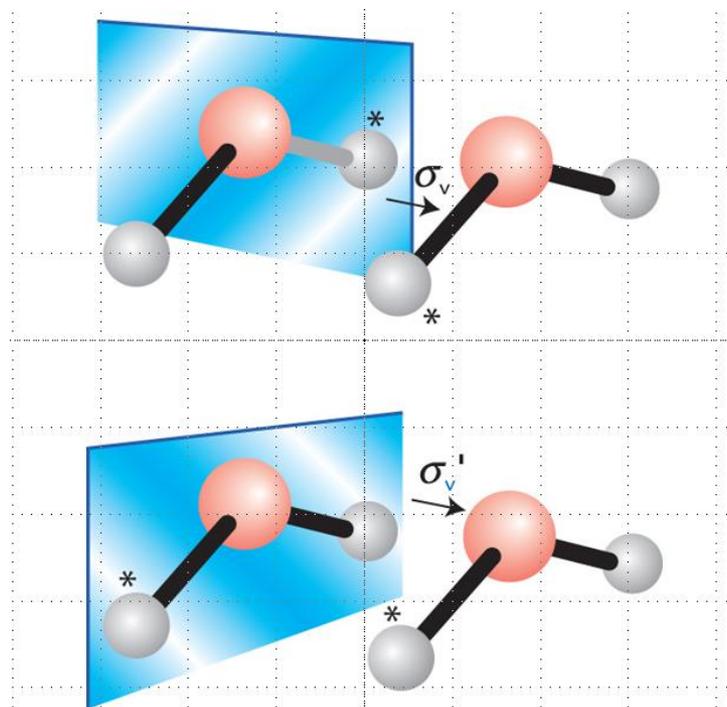
[Shriver & Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Ed., Oxford Univ. Press (2010)]

# Rotational symmetry



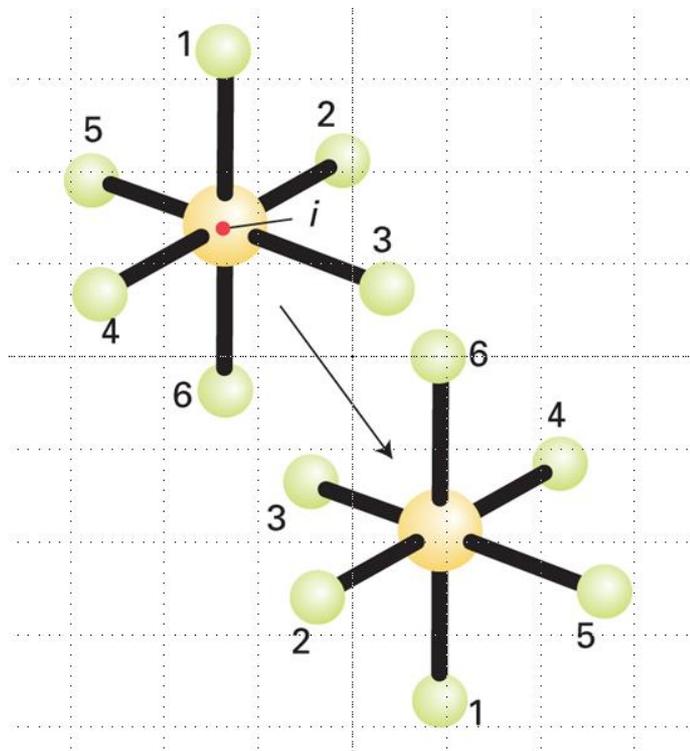
[Shriver & Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Ed., Oxford Univ. Press (2010)]

# Plane symmetry



[Shriver & Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Ed., Oxford Univ. Press (2010)]

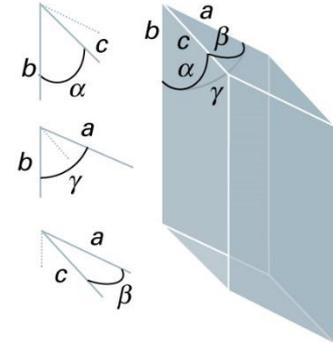
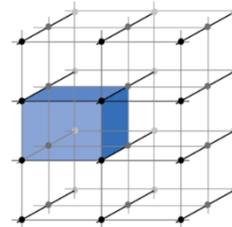
# Inversion symmetry



[Shriver & Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Ed., Oxford Univ. Press (2010)]

# 7 결정계

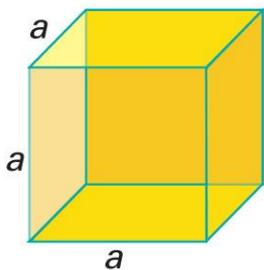
- ◆ 대칭성에 따른 구분:  
삼사정계, 단사정계, 직방정계, 삼방정계,  
정방정계, 육방정계, 입방정계.



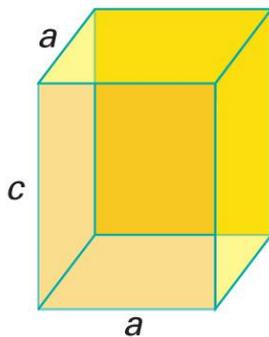
- ◆ 대칭(symmetry): 점, 면, 회전

System	Relationships between lattice parameters	Unit cell defined by	Essential symmetries
Triclinic	$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \ b \ c \ \alpha \ \beta \ \gamma$	None
Monoclinic	$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \gamma \neq 90^\circ \ \beta = 90^\circ$	$a \ b \ c \ \alpha \ \gamma$	One twofold rotation axis and/or a mirror plane
Orthorhombic	$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \ b \ c$	Three perpendicular twofold axes and/or mirror planes
Rhombohedral	$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\alpha$	One threefold rotation axis
Tetragonal	$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \ c$	One fourfold rotation axis
Hexagonal	$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \ \gamma = 120^\circ$	$a \ c$	One sixfold rotation axis
Cubic	$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a$	Four threefold rotation axes tetrahedrally arranged

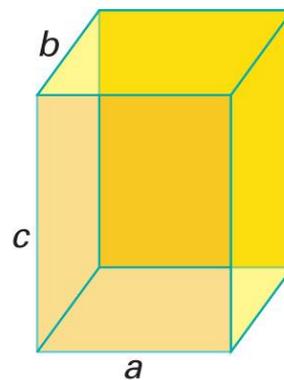
# (Continued)



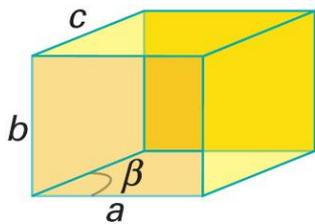
Cubic



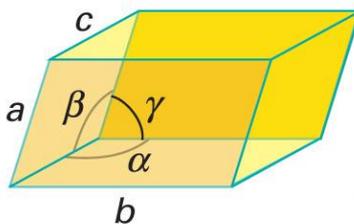
Tetragonal



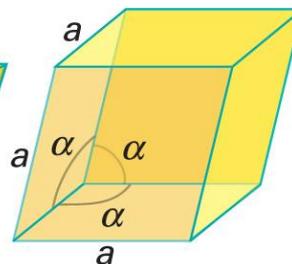
Orthorhombic



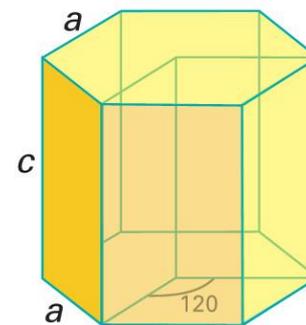
Monoclinic



Triclinic



Rhombohedral  
(trigonal)



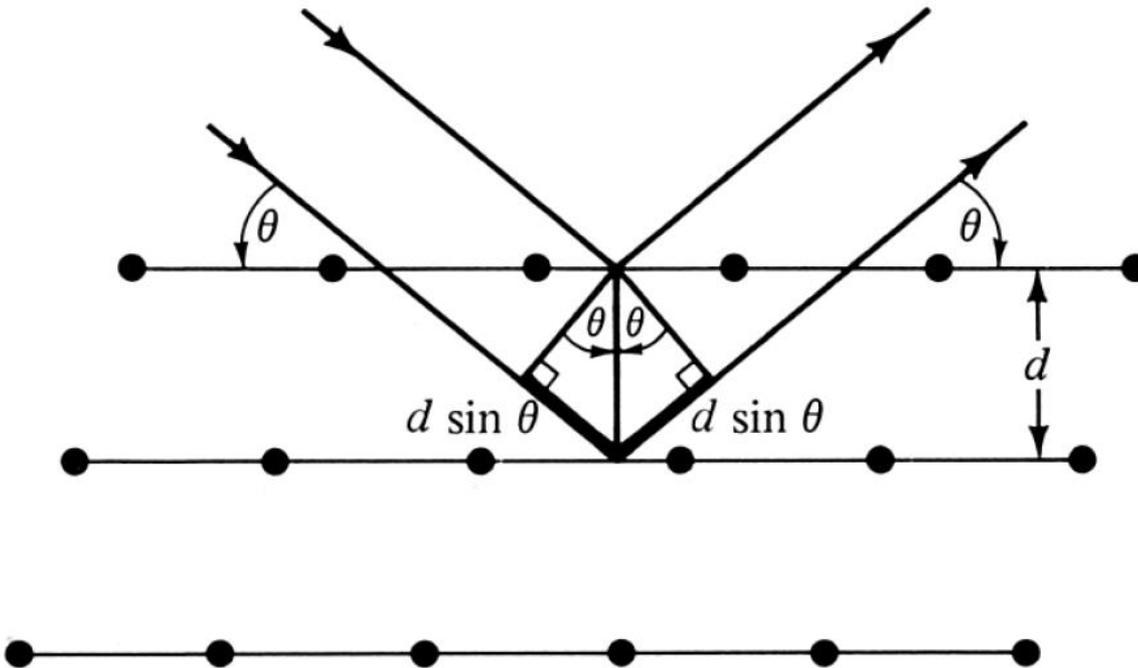
Hexagonal

[Shriver & Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Ed., Oxford Univ. Press (2010)]

# Determination of bulk structure

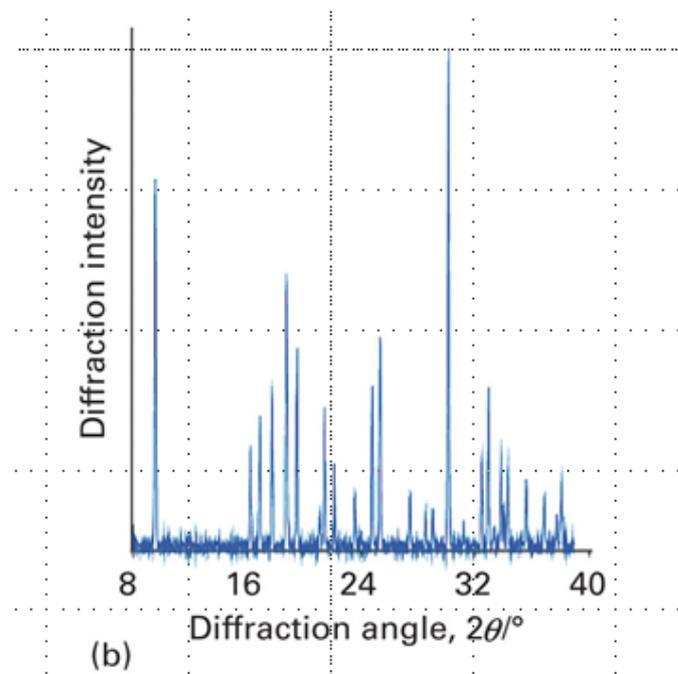
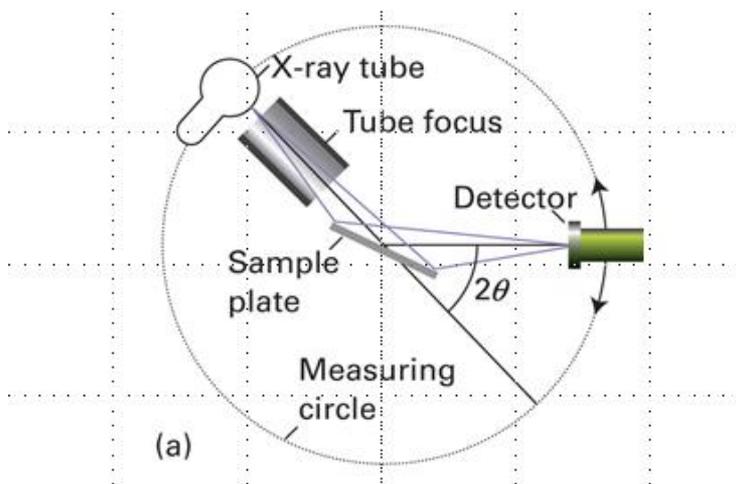
□ X-ray diffraction technique

□ **Bragg's law** whenever the Bragg condition is satisfied:



$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

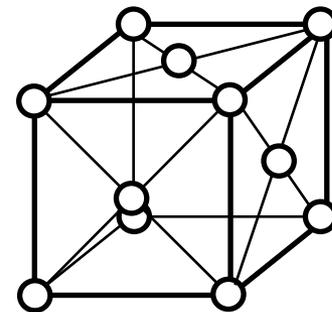
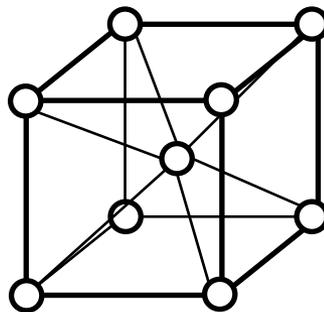
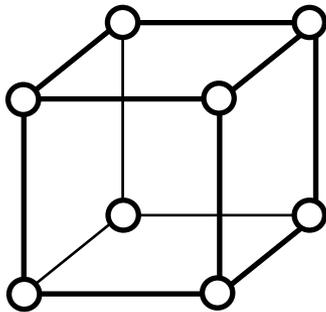
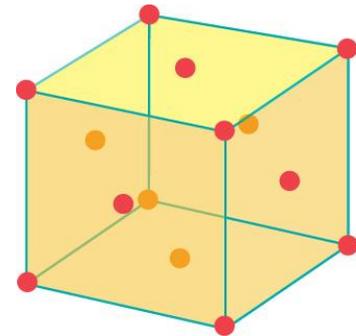
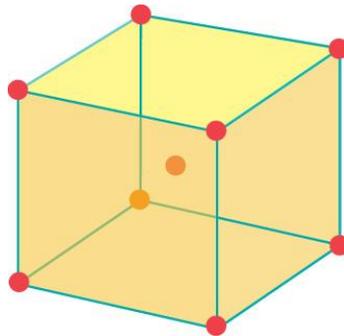
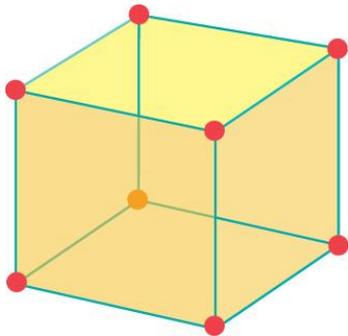
# (Continued)



[Shriver & Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Ed., Oxford Univ. Press (2010)]

# 입방정계

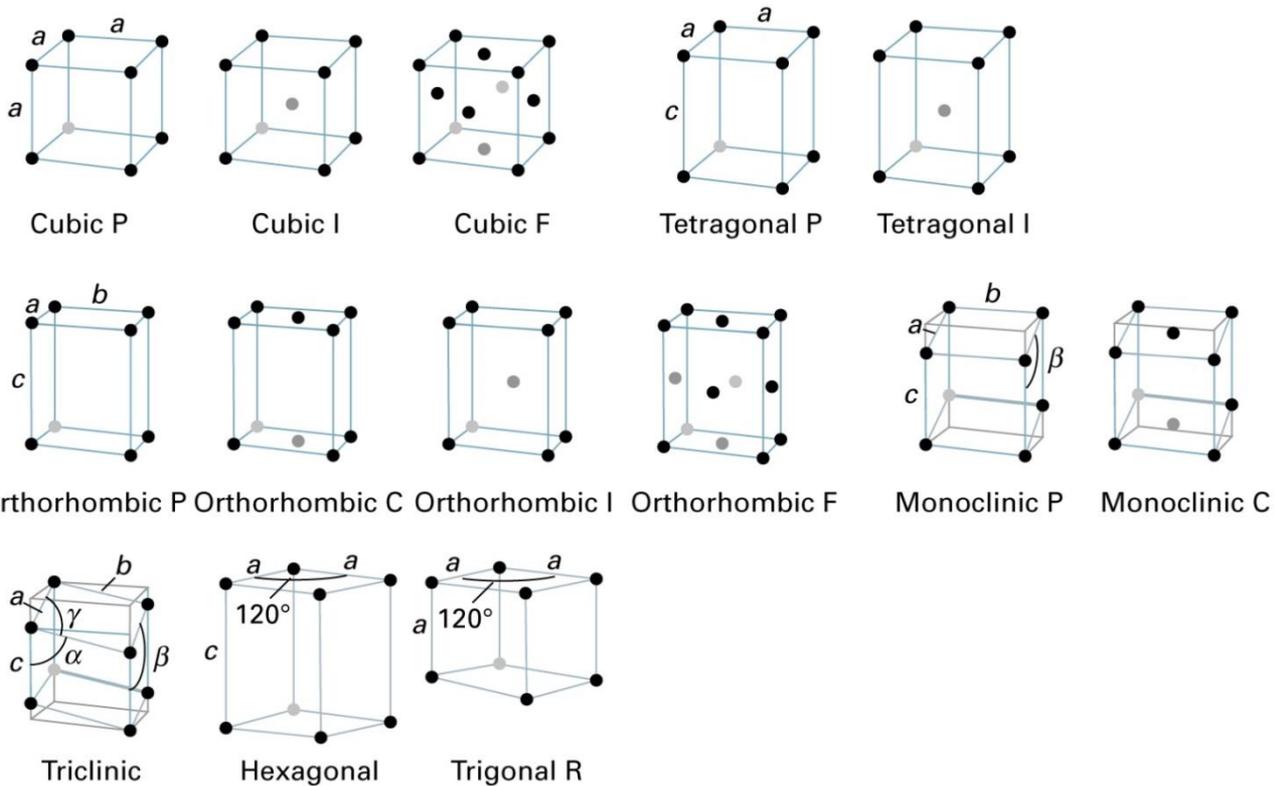
- ◆ 원시입방(primitive cubic), 단순입방(simple cubic): 단위세포 내에 격자점이 없음.
- ◆ 체심입방(body-centered cubic, bcc): 단위세포의 한 가운데 격자점이 한 개 들어 있음.
- ◆ 면심입방(face-centered cubic, fcc): 단위세포의 각 면에 격자점이 한 개씩 들어 있음.



# Bravais lattice

◆ 14 Bravais lattices, 14 space lattices

- 단위세포의 필수 대칭성(essential symmetry)을 그대로 유지
- 격자점을 단위세포의 내부와는 면에 나타냄. ⇒ 14개 Bravais lattices



The letter P denotes a primitive unit cell, I a body-centered unit cell, F a face-centered unit cell, and C (or A or B) a cell with lattice points on two opposite faces.

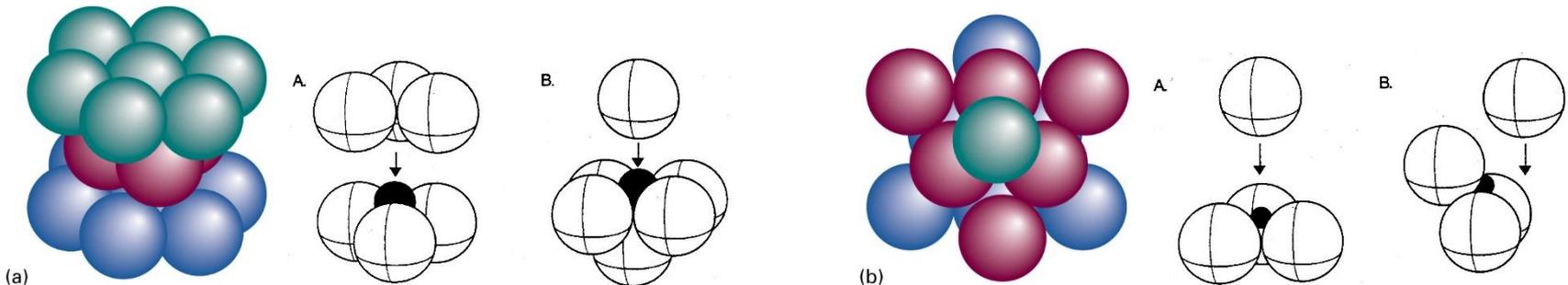
# Close-packed structure

## ◆ 조밀 쌓임구조

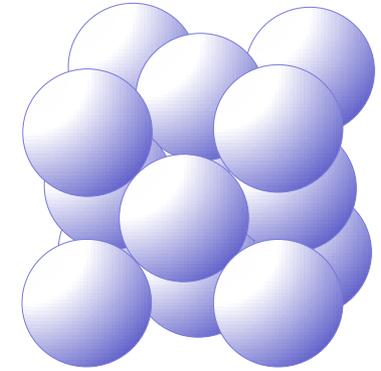
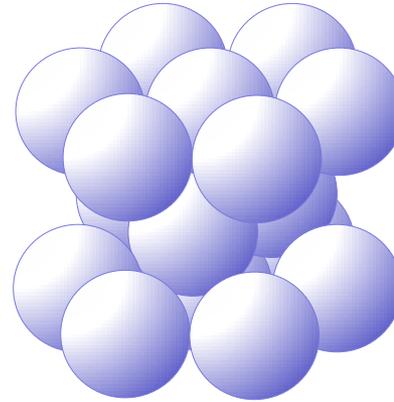
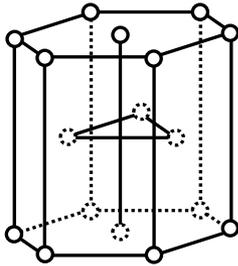
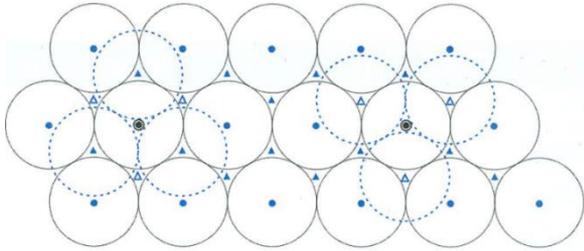
- 금속의 구조: 원소의 성질, 원자의 전자구조, 인접한 원자들 사이의 상호작용, 방향성을 지닌 결합의 효과, 원자가궤도함수(valence orbital)의 방향성 등이 결정
- 금속의 다형체: 일반적으로 낮은 온도에서 구조가 가장 조밀하고, 온도가 높아지면 덜 조밀한 구조로
- 금속의 구조: hcp, ccp, 여러 종류 다형체 형성
  - ※ 다형체(多形體, polymorph): 같은 화합물이 원자 배열상의 차이 때문에 구조가 다름.

## ◆ 조밀 쌓임구조에서 빈 공간(Unoccupied space in close-packed structure)

- 조밀 쌓임구조에서 빈 공간(구멍, hole)은 전체 부피의 26.0%임.



# Hexagonal close-packed, hcp



육방 최밀 쌓임 구조

◆ 가운데 원자의 주위에 같은 평면에 6개, 위에 3개, 아래 3개 → 배위되어 있는 원자수 12개

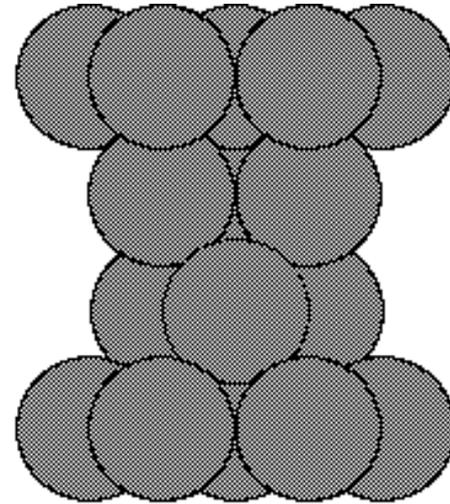
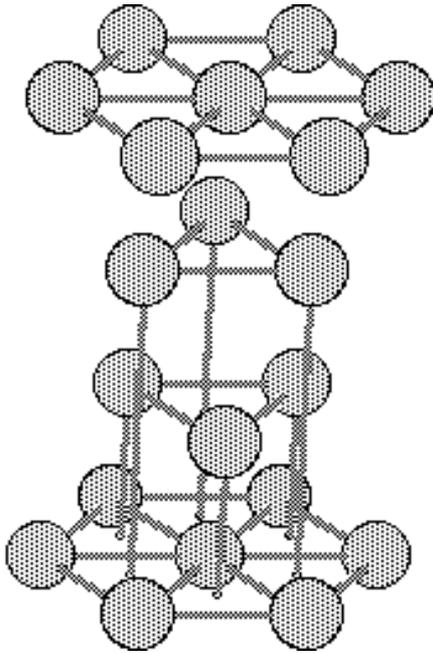
→ 최대 배위 상태

◆ 공간 점유율: 74%

◆ 위 아래 배열 형태: ABAB ···

◆ 표면 원자의 최대 배위수: 9개

# Cubic close-packed, ccp



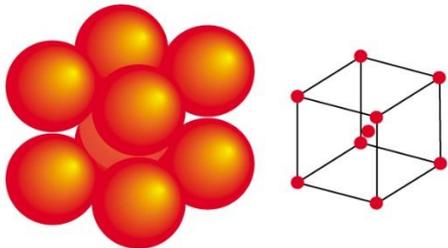
입방 조밀 쌓임 구조

◆ 위아래 배열 형태 : ABCBABC ...

→ 아래층과 위층이  $60^\circ$  만큼 회전되어 있음.

# 조밀하지 않은 쌓임구조

- ◆ 모든 금속들이 조밀 쌓임구조를 이루지 않음.
- ◆ 조밀 쌓임구조의 금속도 가열하면 진동으로 인해 상전이(phase transition)되어 덜 조밀한 구조로 바뀜.
- ◆ 비조밀 쌓임구조의 종류:
  - ① 체심입방(body-centered cubic, cubic-I, bcc): 정육면체(cube)의 각 꼭짓점과 중앙에 놓임.
    - 여덟 개의 구로 이루어진 입방체의 중심에 한 개의 구가 있는 구조 ⇒ 배위수: 8
    - 충전 분율(packing fraction): 68%, 빈 공간: 32%
    - 표준 조건에서 Ba, Cr, Fe, W, 알칼리 금속 등 15개 원소
  - ② 원시입방(primitive cubic, cubic-P), 단순입방(simple cubic, sc):
    - 정육면체의 각 꼭지점에 원자 배열 ⇒ 배위수: 6



Body-centered cubic unit cell, bcc

Structure	Element
hcp*	Be, Cd, Co, He, Mg, Sc, Ti, Zn
fcc* (ccp, cubic F)	Ag, Al, Ar, Au, Ca, Cu, Kr, Ne, Ni, Pd, Pb, Pt, Rh, Rn, Sr, Xe
bcc (cubic I)	Ba, Cs, Cr, Fe, K, Li, Mn, Mo, Rb, Na, Ta, W, V
cubic P	Po

\* Close-packed structures.

# 격자점과 격자선

## ◆ Expression of lattice point

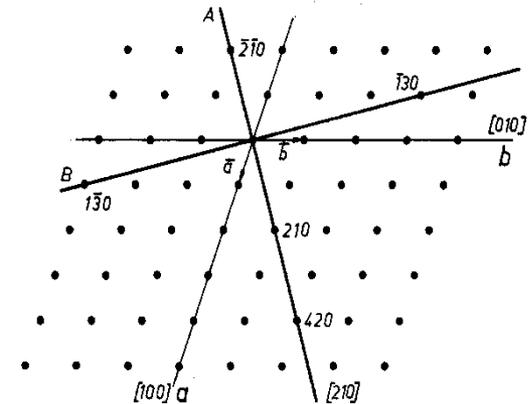
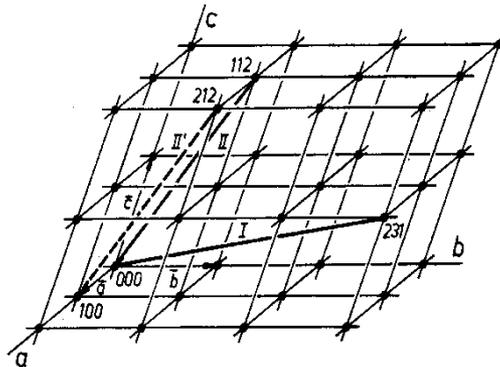
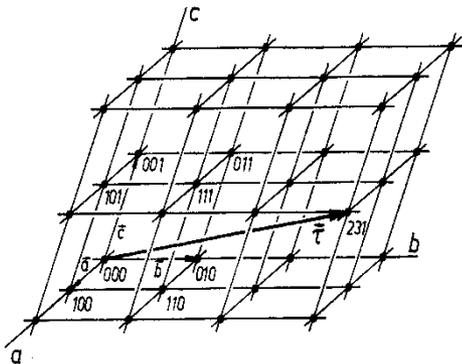
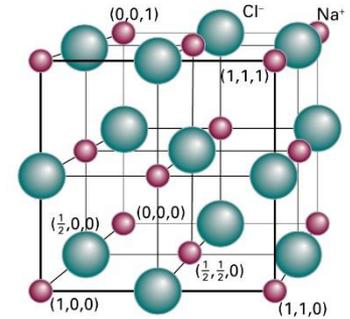
- 결정에서 축의 표시법:  $a, b, c$
- 격자에서 한 점의 표시법:  $uvw$

## ◆ Fractional coordinate(分率座標, 分數座標)

- 단위세포에서 원자가 놓인 위치를 일반적으로 분율좌표를 사용하여 표시함. 즉, 좌표를 단위세포 크기의 분율로 나타냄:  $(x, y, z)$  with  $0 \leq x, y, z, \leq 1$

## ◆ Expression of line in lattice

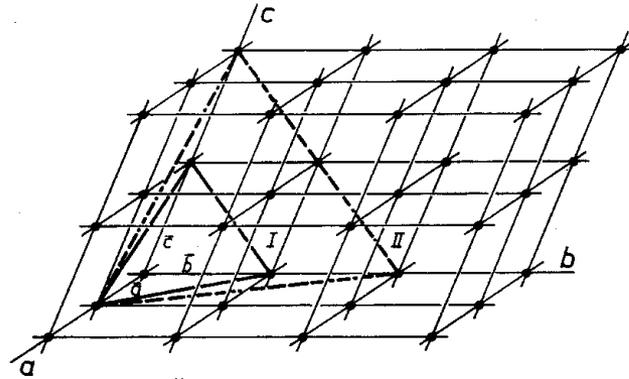
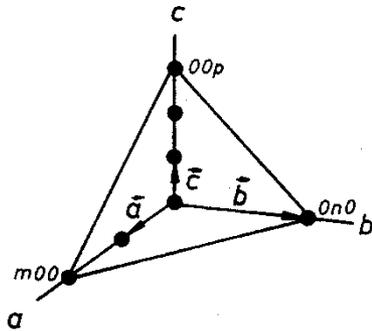
- 격자에서 선을 표시할 때: 선의 한 점을 원점(原點)에 있게 하고, 다른 한 점의 좌표(座標)만 표시함으로써 선의 방향을 표시함:  $[uvw]$



# Miller Index

## ◆ Expression of lattice point

- 하나의 결정면을 세 개의 좌표를 사용하여 표시할 수 있음  $\Rightarrow m00, 0n0, 00p \Rightarrow (m,n,p)$



◆ 육방정계에서는 평면의 세 축과 이에 수직인 축이 있어 4개의 자료가 필요함.

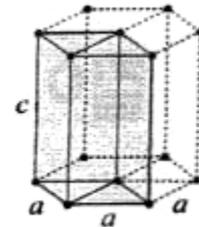
- Miller - Bravais지수 ( $h k i l$ )

예 : (1121) 면

Hexagonal

$$a = b \neq c$$

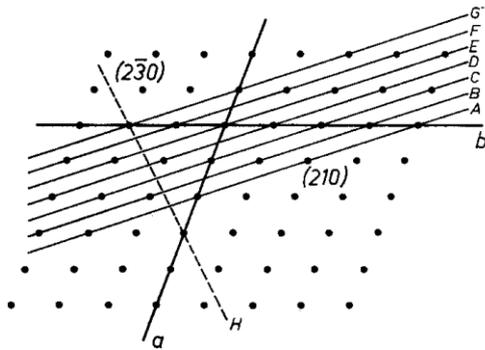
$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$



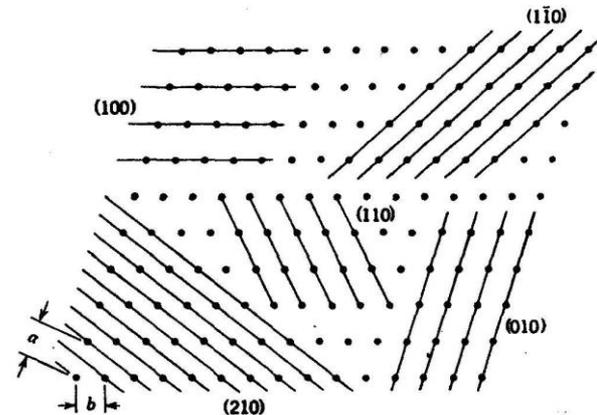
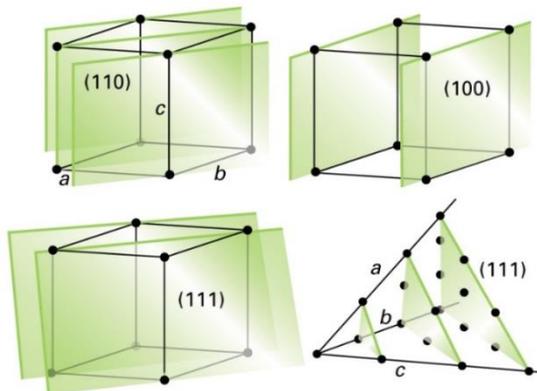
# An example of the Miller index

## ◆ Miller index

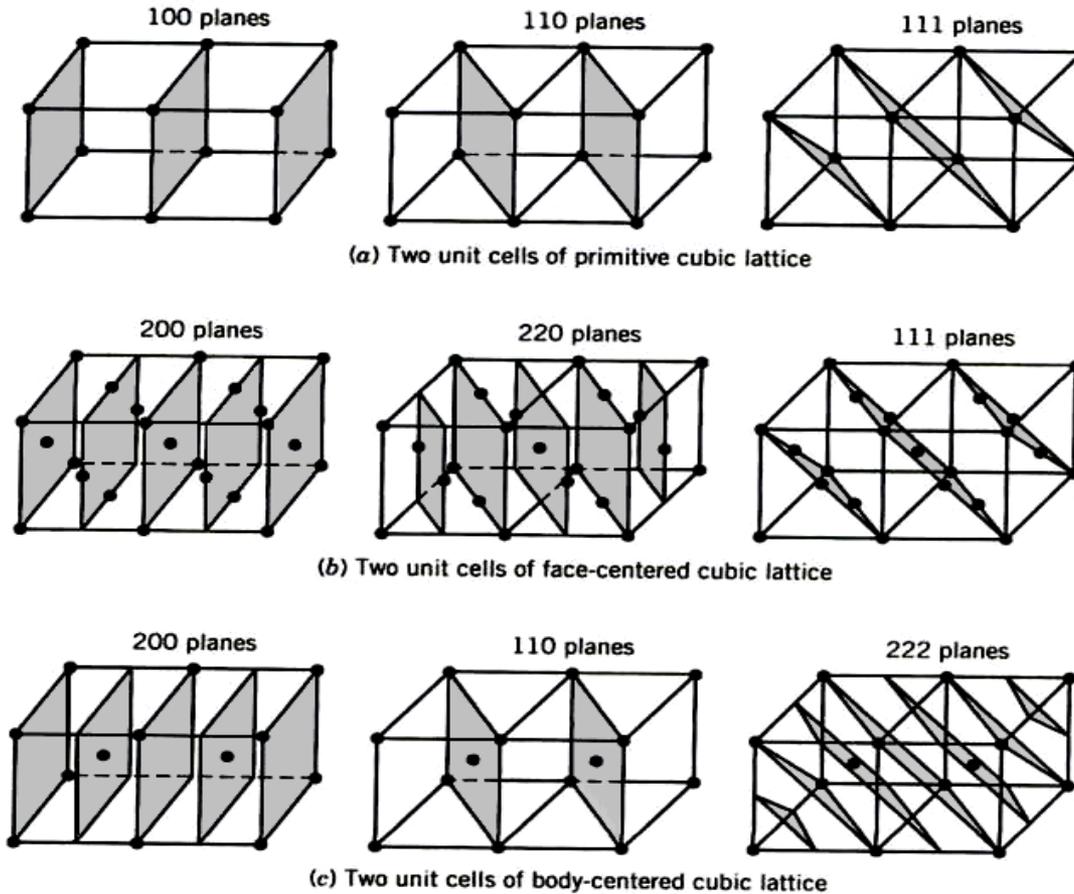
- 결정면을 표시할 때  $\infty$ 를 사용하는 것은 불편하므로, 결정면을 표시하는 숫자의 역수를 취함으로써  $\infty$ 를 없애고 최소공배수를 곱하여 정수로 나타냄  $\Rightarrow (hkl)$



	m	n	p	$\frac{1}{m}$	$\frac{1}{n}$	$\frac{1}{p}$	(hkl)
A	2	4	$\infty$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0	(210)
B	$\frac{3}{2}$	3	$\infty$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0	(210)
C	1	2	$\infty$	1	$\frac{1}{2}$	0	(210)
D	$\frac{1}{2}$	1	$\infty$	2	1	0	(210)
E	-	-	-	-	-	-	-
F	$\frac{1}{2}$	$\bar{1}$	$\infty$	$\bar{2}$	$\bar{1}$	0	( $\bar{2}\bar{1}0$ )
G	$\bar{1}$	$\bar{2}$	$\infty$	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}$	0	( $\bar{2}\bar{1}0$ )
H	3	$\bar{2}$	$\infty$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	0	( $\bar{2}\bar{3}0$ )



# 입방정계의 결정면



**Figure 23.7** Planes through cubic lattices.

[R.A. Alberty and R.J. Silbey, "Physical Chemistry", 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons Inc., New York (1997), 807.]

# 고체의 전자적 성질

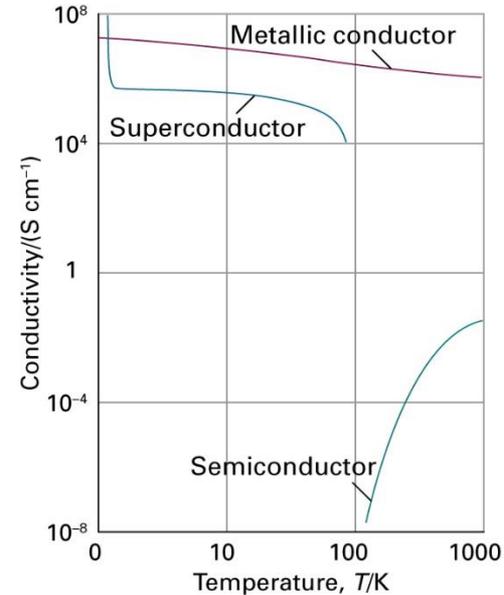
## ◆ 고체의 전자적 성질

- 자유전자
- 전기전도도
- 결합
- 반도체
- 온도의 영향
- 산화환원반응의 선택성

## ◆ 고체의 전자적 성질을 설명하는 이론을 알아야!

→ 산화물 촉매의 성질을 제어할 수 있음.

## ◆ 금속, 반도체, 절연체: 특징과 용도



# 금속의 전자

- ◆ 내각 전자와 외각 전자
- ◆ 자유전자: 원자 핵과 다른 전자에 의해 움직임이 제한 받지 않는 전자
  - 섬 사이에 떠도는 뚝단배 → 바람에 따라 이동
- ◆ 원자핵과 내각 전자는 고정 - 외각 전자는 자유 이동
- ◆ 나트륨: 11개의 양성자, 11개 전자( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ), 10개 전자 고정, 1개 자유전자
- ◆ 페르미 에너지( $\epsilon_F$ ) - 절대 영도에서 전자가 가질 수 있는 가장 높은 에너지

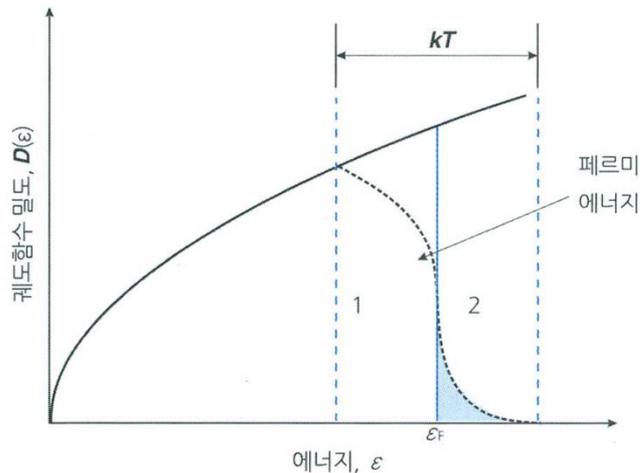


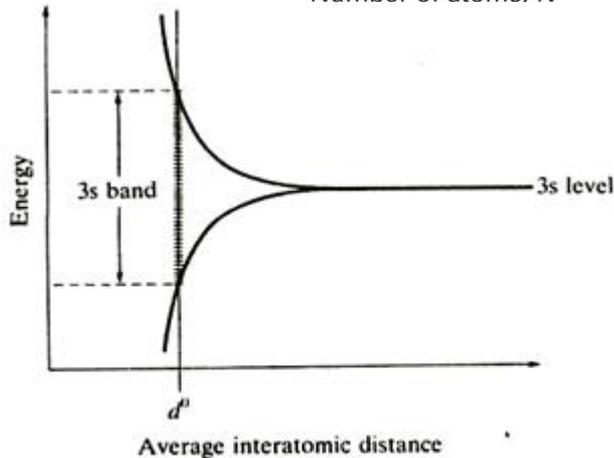
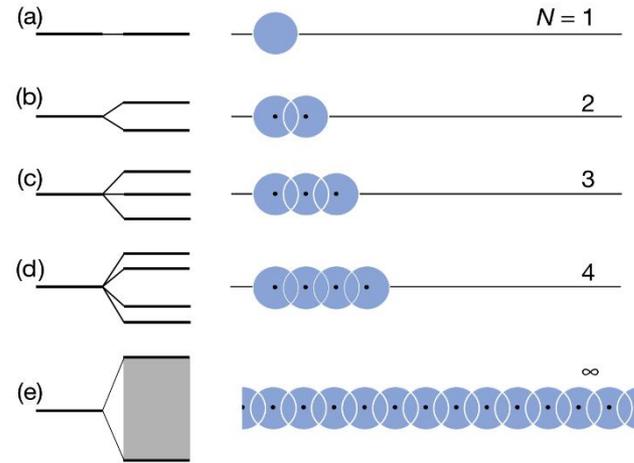
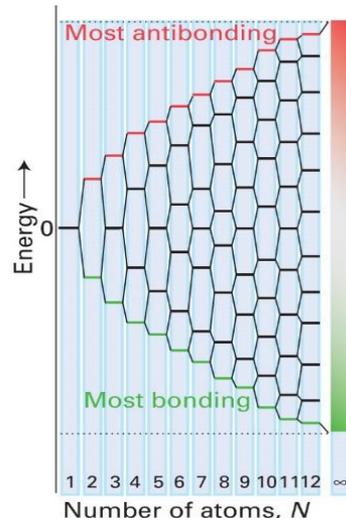
그림 3-9. 3차원 자유전자 기체의 궤도함수 밀도를 에너지 함수로 나타낸 그림.

절대 영도에서는  $\epsilon_F$  까지만 전자가 채워짐.

온도가  $T$ 로 높아지면 운동에너지  $kT$ 만큼 들뜰 수 있어,

1영역의 전자 일부가 2영역으로(색칠되어져 있는 부분)으로 옮겨옴.

# 띠 이론(Band Theory)



◆ 전기 전도도는 띠의 배열 형태, 폭, 채워짐에 따라 달라짐.

FIG. 4.1 The change from a 3s level to a 3s band as the average interatomic distance between sodium atoms decreases:  $d^0$  is the interatomic distance in the crystalline solid.

# 에너지 띠와 전자의 분포상태

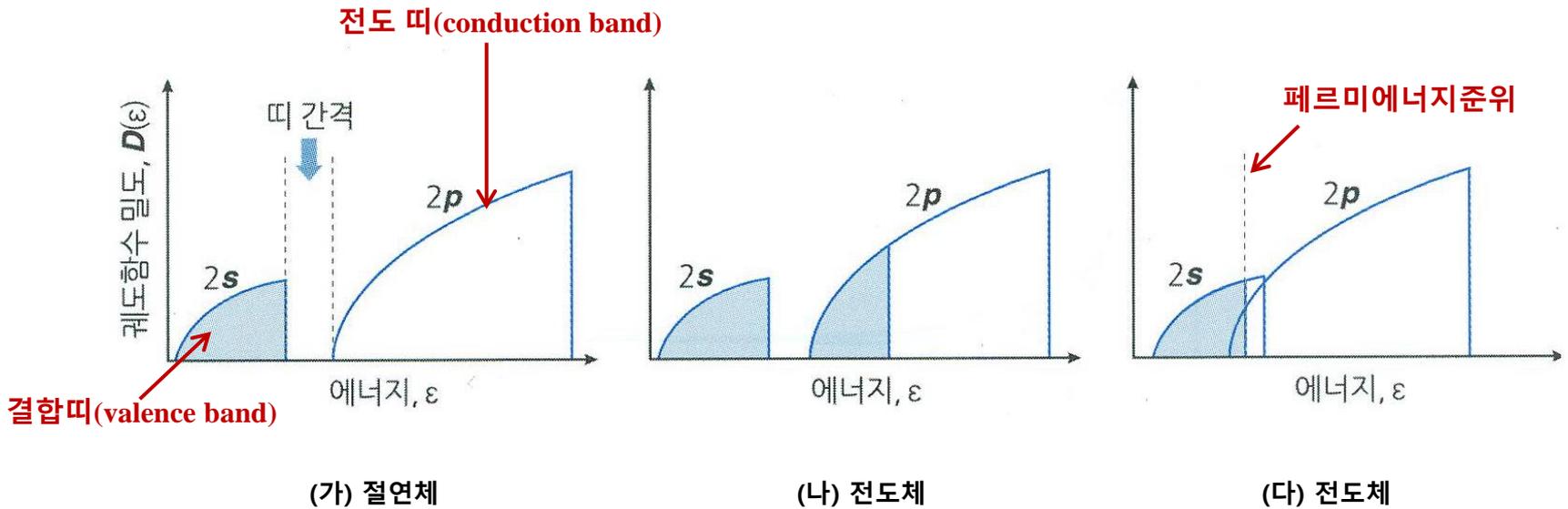
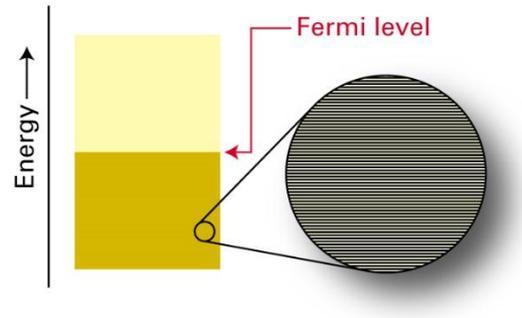


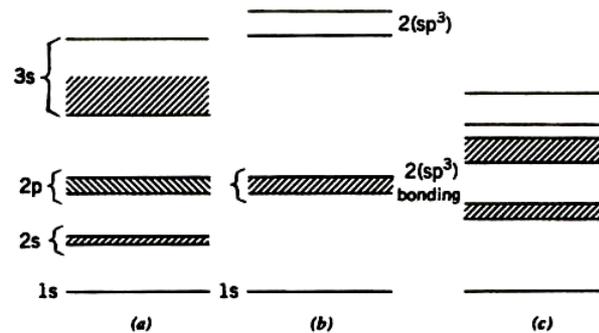
그림 3-11. 에너지 띠와 전자의 분포 상태.

# 에너지 띠의 여러 모양

## ◆ 띠의 생성



## ◆ 띠의 배열 형태, 폭, 채워짐에 따라 전기 전도도가 달라짐.



**Figure 23.26** Energy levels for electrons in (a) a metal (potassium), (b) an insulator (diamond), and (c) a semiconductor. (From R. S. Berry, S. A. Rice, and J. Ross, *Physical Chemistry*. New York: Wiley, 1980.)

# 에너지 띠 관련 용어

## ◆ Energy gap

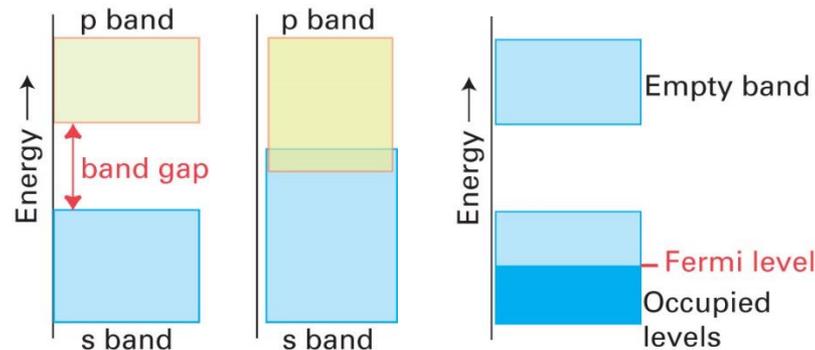
- 띠 간격은  $s$ 와  $p$  AO의 에너지 차이와 두 궤도함수 간의 상호작용 세기에 따라 다름.
- 전기전도도는 에너지 띠의 배열 형태와 폭, 전자의 분포 상태, 띠 간격에 따라 결정

## ◆ Metallic conductor

- 금속에서는 AO가 효과적으로 중첩하여  $s$ 와  $p$  띠의 폭이 매우 넓음.
- $s$ 와  $p$  AO의 에너지가 비슷해서 두 띠는 겹쳐 하나의 연속적인 띠 ( $s/p$  띠)를 형성

## ◆ Insulator

- 전자로 완전히 채워진 띠(valence band, 원자가 띠)와 비어 있는 띠(전도띠) 사이의 띠 간격이 상당히 큰 물질



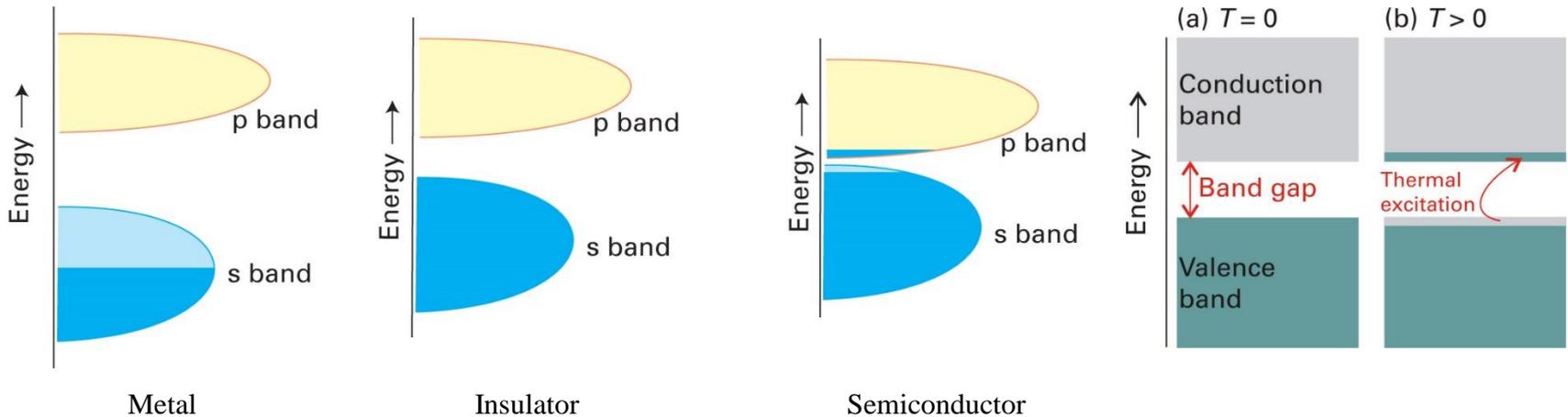
# (Continued)

## ◆ Semiconductor

- 온도가 높아지면 전기전도도가 증가함.  $\Rightarrow$  전자가 위쪽 전도띠의 빈 궤도함수를 점유  
 $\Rightarrow$  전자가 이동할 수 있어 전자전도체
- 상온에서 반도체의 전기전도도는 금속과 절연체의 중간 정도( $10^3 \text{ S cm}^{-1}$ )
- 절연체와 반도체를 구분하는 기준: 띠 간격의 크기

## ◆ Density of states, $\rho$

- 에너지 준위의 수를 에너지 범위의 넓이로 나눈 값
- 에너지 준위의 수는 에너지 범위에 따라서 다르므로 상태밀도는 띠의 위치에 따라서 다름.



# Extrinsic semiconductor

◆ 비고유 반도체:

비양론적 상태에서 전기적 중화를 위해 금속 원자의 산화 상태가 달라지면서 반도체 성격이 나타남.  
 섞여있는 불순물(외적 요인)에 의해서도 반도체가 됨.

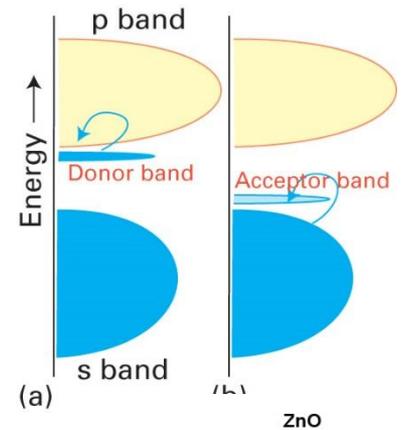
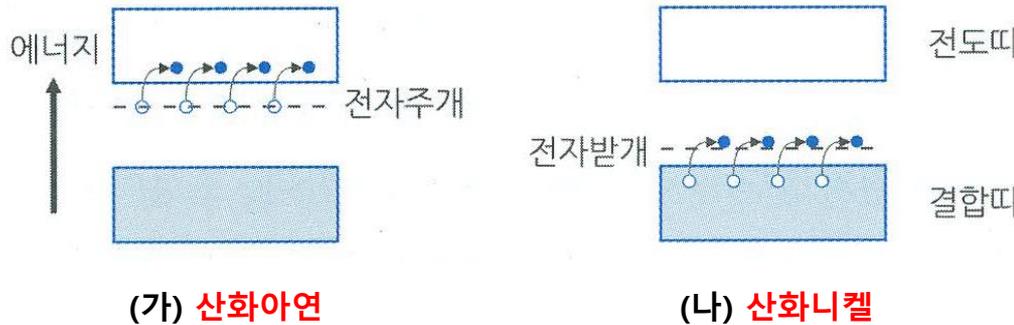


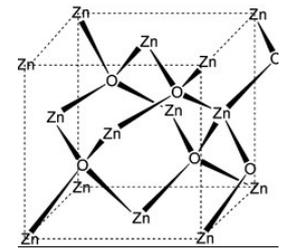
그림 3-13. n-형(가)과 p-형(나) 반도체

◆ n-형(n-type, negative type) 반도체: ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>

비어 있는 전도띠로 전자주개의 전자가 들떠서 전기가 흐르는 반도체 – ZnO

◆ p-형(p-type, positive type) 반도체: NiO, CoO, Cu<sub>2</sub>O

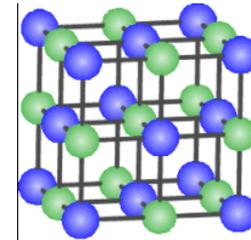
가전자띠에 생성된 정공에 의해 전기가 흐르는 반도체 – NiO



Slightly Distorted Cubic Structure of Nickel(II) Oxide

- nickel(II) cation
- oxide anion

Ni-O-Ni = 4.1684 Å  
 (by X-ray diffraction)



# 전자적 성질과 흡착 성질

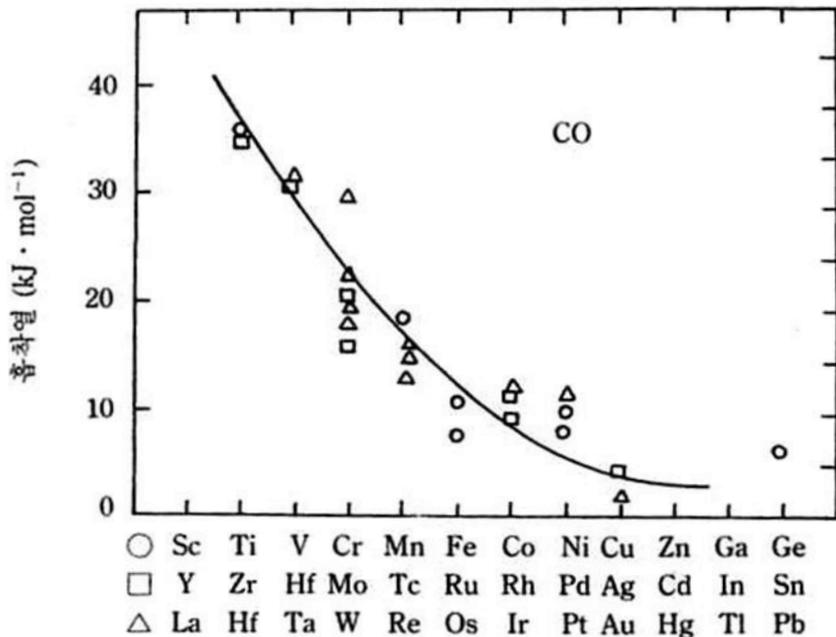


그림 3-39. 다결정형 전이 금속 표면에 대한 CO의 흡착열.

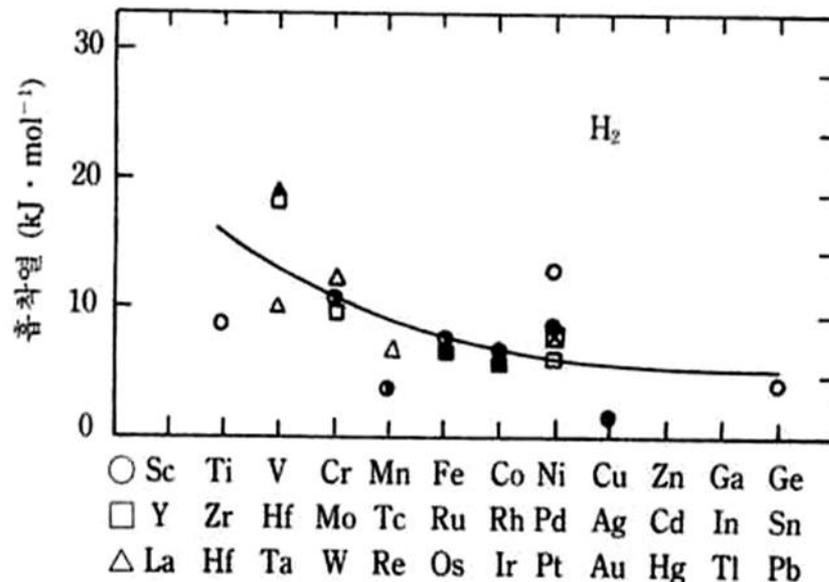


그림 3-40. 다결정형 전이 금속 표면에 대한 수소의 흡착열.

◆ d 궤도에 전자가 많아지면 전자간 반발력 - CO와 H<sub>2</sub>의 흡착열이 작아짐.

◆ 수소화 반응에 활성을 보이는 금속 -  $\left[ \begin{array}{c} \text{Fe, Ni, Co} \\ \text{Ru, Rh, Pd} \\ \text{Os, Ir, Pt} \end{array} \right]$  - 수소의 흡착 세기의 적정 수준

# 촉매 활성점의 종류

## 1. 금속 원자

- 표면에 노출된 원자

## 2. 전자

- 표면과 흡착되는 물질 사이를 옮겨 다닐 수 있는 전자

## 3. 산점과 염기점

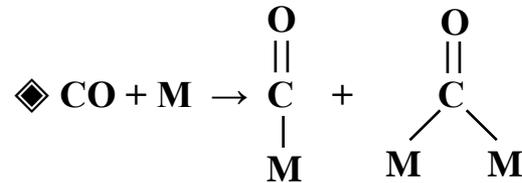
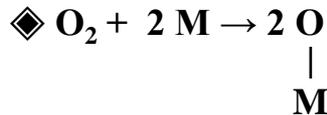
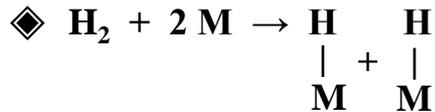
- 전자 농도가 높거나 낮은 표면 자리

## 4. 표면의 결함 (defects)

- 표면에 생성된 원자나 이온의 빈자리
- 규칙성이 깨어진 부분 (dislocation)
- 아주 작은 입자 표면이나 모서리 등의 불규칙한 원자

# 촉매 활성점 - 금속 원자

◆ 금속 원자에서 수소, 산소, 일산화탄소 등 활성화



◆ 금속의 종류와 배위수에 따라 일산화탄소의 활성화 정도가 다름. - 금속의 촉매 활성 차이

◆ 탄화수소 등 유기물의 산화·환원 촉매반응에도 금속이 활성점으로 작용

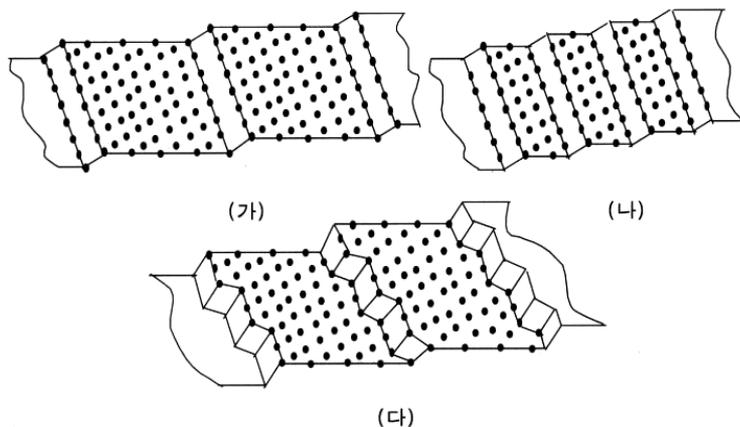
表 3·8 担持金属触媒に化学吸着した CO の吸着構造

金属	担体	吸取体波数(cm <sup>-1</sup> )	強度	帰属された構造
Fe	SiO <sub>2</sub>	1960	s	Fe-C≡O
Cu	SiO <sub>2</sub>	2120	s	Cu-C≡O
		~1830	w	$\begin{array}{l} \text{Cu} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$
				$\begin{array}{l} \text{Cu} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$
Pt	SiO <sub>2</sub>	2070	s	Pt-C≡O
Ni	SiO <sub>2</sub>	2030	w	Ni-C≡O
		1905	s	$\begin{array}{l} \text{Ni} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$
				$\begin{array}{l} \text{Ni} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$
Pd	SiO <sub>2</sub>	2050	w	Pd-C≡O
		1920	s }	$\begin{array}{l} \text{Pd} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$
		1827	sh }	
Rh	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2110 } 2040 }	s	$\begin{array}{l} \text{Rh} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$
		2045	s	Rh-C≡O
		1925	m	$\begin{array}{l} \text{Rh} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$
Rh	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2100 2030	s	$\begin{array}{l} \text{Rh} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$
		2000	s	Rh-C≡O
		1850		$\begin{array}{l} \text{Rh} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$
		~1900	m	$\begin{array}{l} \text{Rh} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$
Rh	ゼオライト	2116	s	$\begin{array}{l} \text{Rh} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$
		2044		$\begin{array}{l} \text{Rh} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$
		2103		$\begin{array}{l} \text{Rh} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$
		2106	s	$\begin{array}{l} \text{Rh} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$

a) s: 強, m: 中, w: 弱, sh: 肩.

# Crystal planes and selectivity

## ◆ 결정면 - 원자 배열 형태 - 흡착 상태?



가) Pt(s)-[9(111) × (100)]

나) Pt(s)-[4(111) × (100)]

다) Pt(s)-[7(111) × (310)]

\* s; step

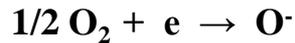
- ◆ 백금 (100)면이나 (111)면 - 탄화수소가 나누이지 않고 그대로 흡착 (associative adsorption)
- [6(111) × (100)]면 - 탄화수소의 C-H나 C-C 결합의 일부가 끊어진 상태로 흡착 (dissociative adsorption)
- [7(111) × (310)]면 - 탄화수소의 C-H와 C-C 결합이 모두 끊어진 상태로 나뉘어 흡착 (dissociative adsorption)

## ◆ 금속 종류의 영향

	Ir(111)	Pt(111)	Au(111)
탄화수소	나뉘어진 상태로 흡착	그대로 흡착	흡착하지 않음

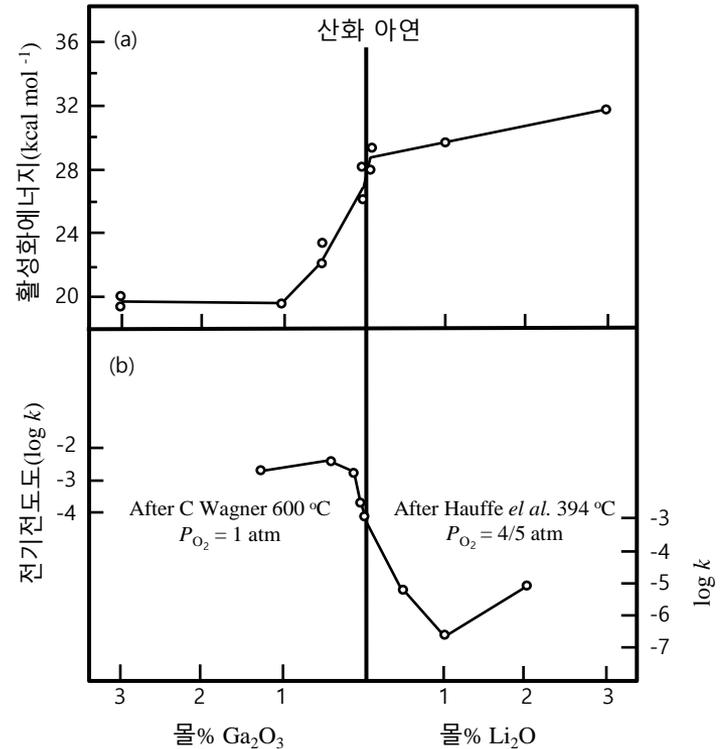
# 촉매 활성점 - 전자

- ◆ 화학반응에서 전자의 이동은 필수 사항!
- ◆ 원자핵에 속박되지 않은 전자 - 자유전자



- ◆ 산화아연(ZnO)에 인듐 산화물 첨가  
전기전도도와 산화반응에서 촉매활성이 같이 향상
- ◆ Trapped electron이 color center (F-Center) 형성  
- 활성점으로 촉매반응에 참여

- ◆ 석영에 감마선 조사  
자주색을 띄면서 촉매 활성이 나타남.  
annealing하면 색깔과 활성이 같이 없어짐.



Activation energy for the catalytic oxidation of carbon monoxide and electrical conductivity for zinc oxide doped with oxides of gallium and lithium.

[J.M. Thomas and W.J. Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, London (1967), p271]

# 촉매 활성점 - 산점과 염기점

## ◆ 산

- Brönsted 정의: 양성자를 제공하는 물질 -  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ...
- Lewis 정의: 비공유 전자쌍을 받을 수 있는 물질 -  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$  ...

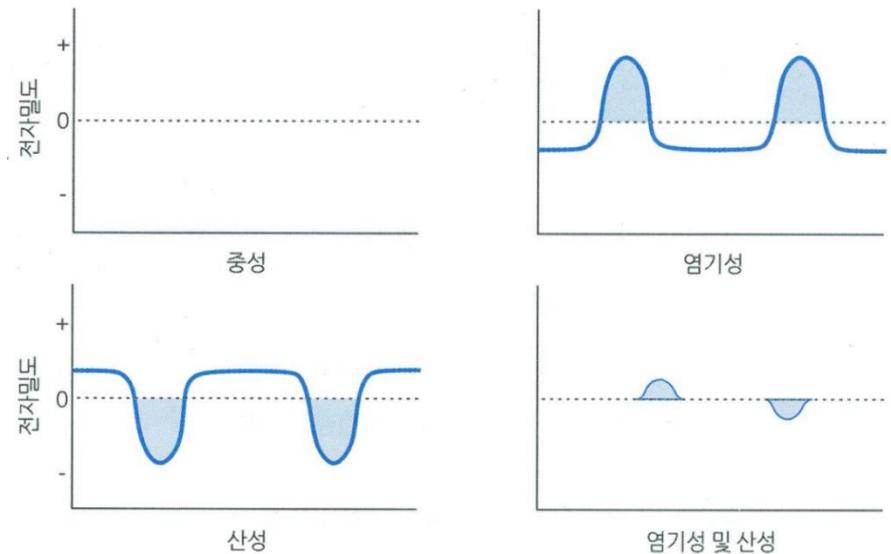
## ◆ 고체산과 고체염기: 표면에서 위치에 따라 전자 밀도가 다르기 때문

### ◆ 표면의 원자의 종류 - 전기음성도 차이

- 전자 밀도에 차이

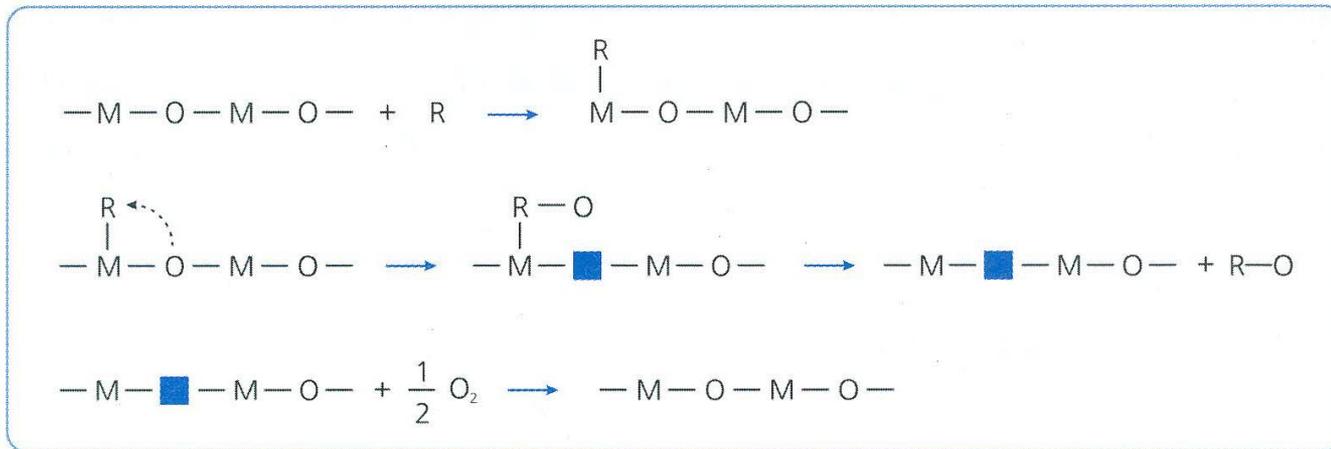
### ◆ 전자 이동이 억제되는 절연체

- 산·염기성  
(산화물에서도 부분적으로 가능)



# Active sites– anion vacncies

- ◆ M-O 결합의 세기: 아주 약하면 금속,  
 중간 세기이면 반도체,  
 아주 강하면 절연체로 구분
- ◆ 반도체 표면에 산소 이온의 빈자리 생성 – 이들이 산소 활성점으로 작용



## 3.16 산소 음이온 빈자리에서 탄화수소(R)의 부분산화반응

- ◆ 격자산소의 제공(음이온 빈자리 생성) → 격자산소의 보충(재생)
- ◆ 격자산소 제공과 보충 → 같이 빨라야 촉매활성 우수

# (Continued)

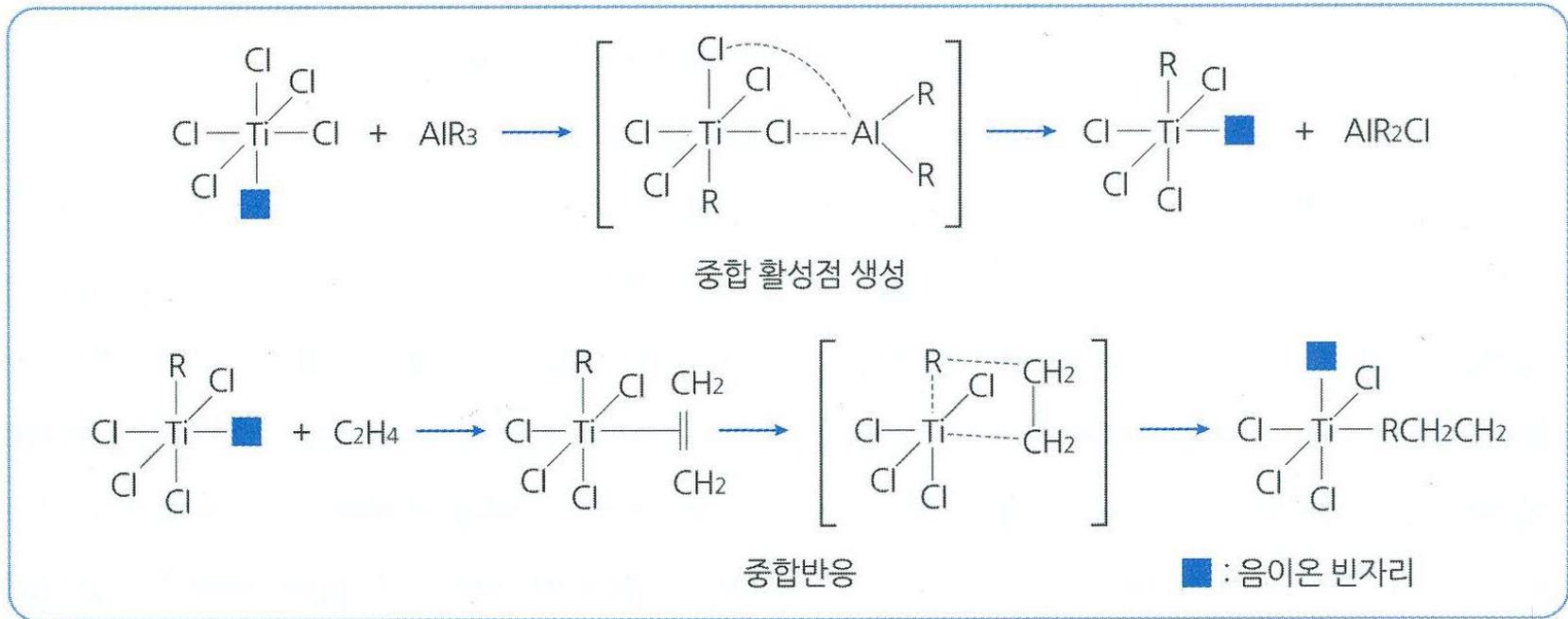
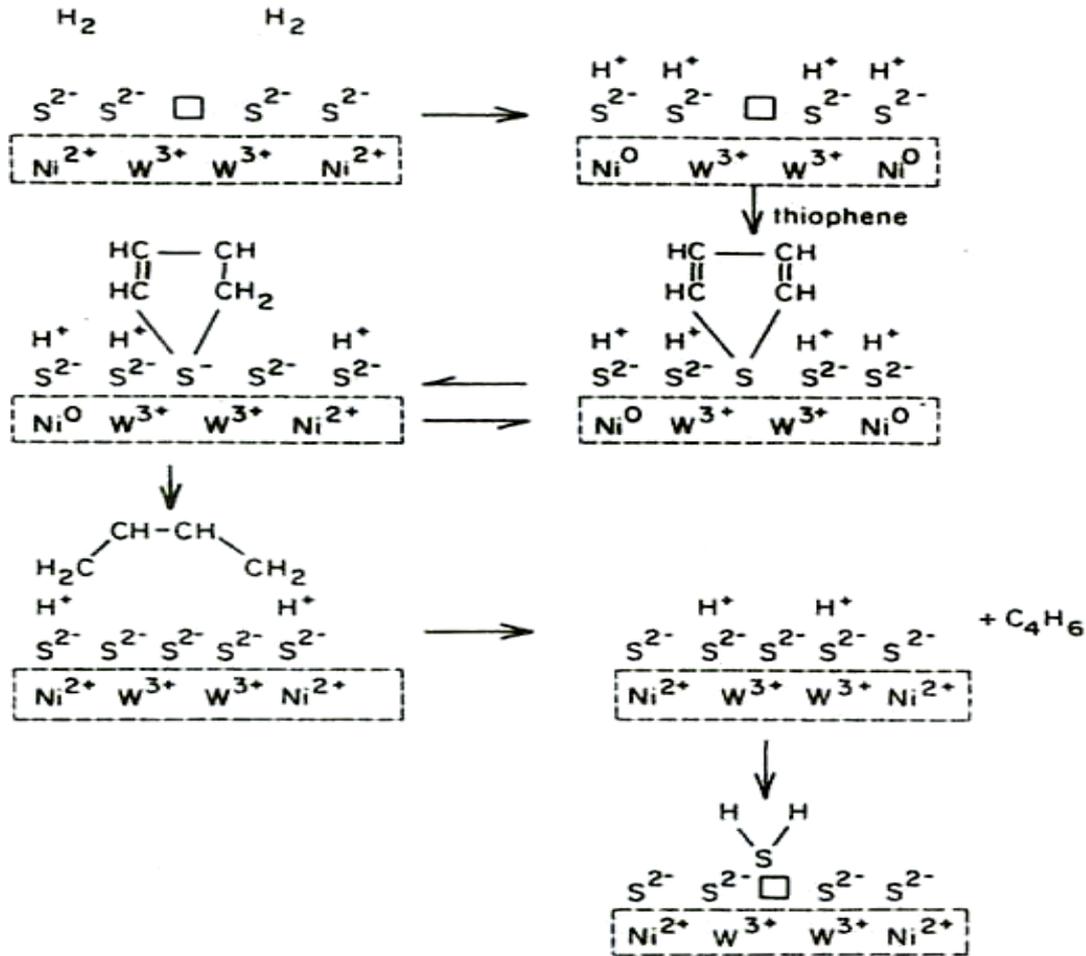


그림 3-17. 지글러 촉매의 활성점인 음이온 빈자리

# (Continued)



[B.C. Gates, J.R. Katzer, and G.C.A. Schuit, "Chemistry of catalytic processes", McGraw-Hill, New York (1979), p.424]

**Figure 5-15** Schematic description of the suggested thiophene hydrodesulfurization mechanism:  
 □ = anion vacancy: the rectangle ( ) indicates that there may be (partial) delocalization of electrons over the enclosed cations.

# 촉매 활성점 - 종합

- ◆ 전자, 양성자, 음이온 빈자리, 모서리의 금속 원자의 공통점
  - 배위 상태가 낮으면(unsaturated coordination) 흡착세기와 촉매활성이 달라짐.
  - 배위수가 낮아 다른 물질과 강하게 상호작용할 수 있는 자리가 활성점이 됨.

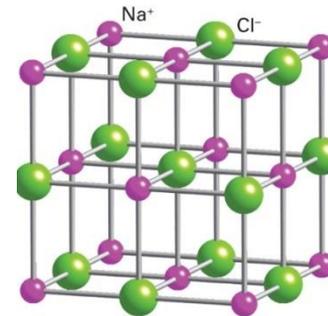
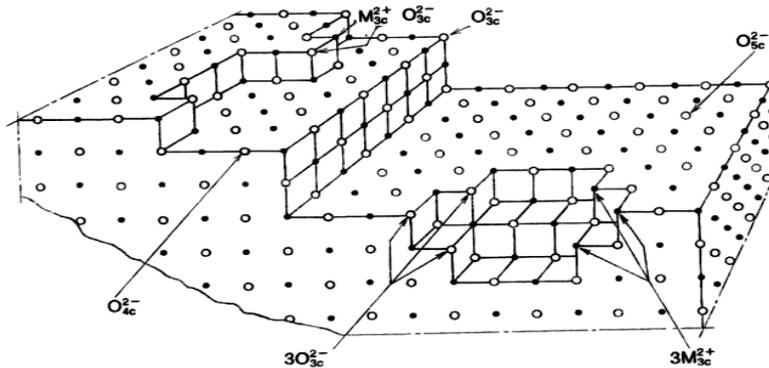
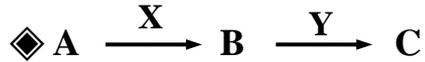


Fig. 3.12 Ions in low coordination on the surface of MgO.  
(Reproduced with permission by S. Coluccia, A. J. Tench, Proc. 7th Intern Congr. Catal., Kodansha, 1981, p.1160)

- **구조비민감 촉매**(structure insensitive catalyst):  
전환횟수가 촉매의 지지체와 제조 방법에 무관하게 일정 - 표면 노출 원자 모두 활성점
- **구조민감촉매**(structure sensitive catalyst):  
표면에 담지된 금속의 상태나 결정면의 구조에 따라 촉매활성이 다름.

※ 금속 촉매 부분에서 추가 설명 예정

# 활성점의 결합 - 이중기능 촉매



A, B, C: 물질

$\epsilon_{AC} \geq \epsilon_{AC} \times \epsilon_{BC}$  일 때 이원기능 촉매

X, Y: 활성점

표 3-10. 혼합 촉매에서 *n*-헥산의 이성질화 반응

촉매	<i>n</i> -헥산의 전환율, %
Pt/SiO <sub>2</sub> 촉매(X)	0.9
실리카-알루미나(Y)	0.8
X 촉매와 Y 촉매의 혼합	

반응 온도: 385 °C, 촉매 충전량: 10 cm<sup>3</sup>

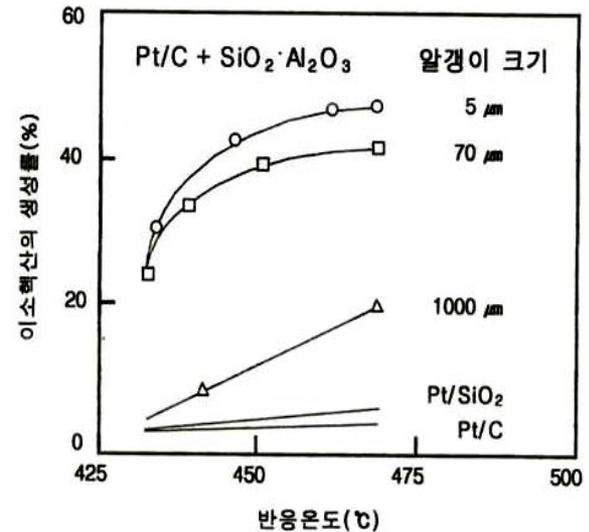


그림 3-27. [Pt/C + SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] 혼합 촉매에서 *n*-헥산의 이성질화 반응.

# 활성점의 기능 증진: 증진제

## ◆ 증진제의 종류

### ◆ 상태(textual) 증진제

- 활성점의 개수 증가

소성이나 반응 중 활성점의 감소 억제

예: 구리-크로마이트 촉매의 바륨 크로마이트

### ◆ 기능(structural) 증진제

- 활성점의 기능 증진

전자적 상호작용에 의해 개개 활성점의 성능 향상

예: 철 촉매의 칼륨

### ◆ 보호(guard) 증진제

- 독(poison)의 포집

활성저하 원인 물질의 제거

예: 황 제거 목적의 산화아연

### ◆ 분류 기준

- 전환횟수(TOF)

흡착열, 반응차수, 활성화에너지, 표면적

# 증진제의 작용

## ◆ 상승 또는 협조 기능

활성점의 기능 증진이나 활성이 높은 활성점 생성

Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 Co-Mo-S 활성점

## ◆ 활성저하 억제

소결, 피독, 탄소 침적에 의한 활성저하 방지

알칼리 물질 첨가로 강한 산점만 선택적으로 중화시켜 탄소 침적 전구체 생성 반응인 중합이나 고리화 반응을 억제함.

## ◆ 전자적 효과

활성점의 전자 농도 조절

Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 염소 이온 첨가

## ◆ 활성 원자 집단의 구조 제어

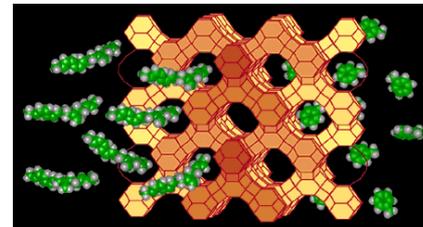
활성 원자 집단의 생성 선택성 제어

합금 촉매

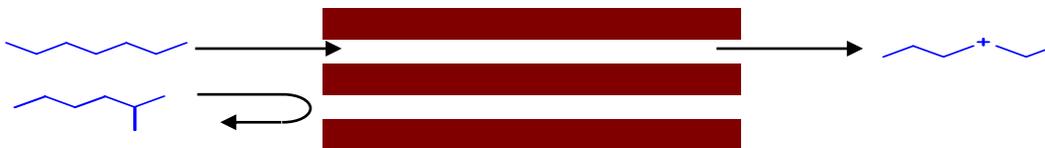
# 활성점의 공간적 제한

## ◆ Shape-selective catalysis(형상선택적 촉매작용)

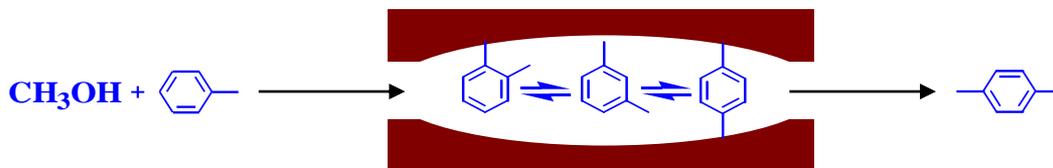
- 촉매 세공의 구조나 크기가 반응속도나 생성물의 조성에 영향을 주는 현상
- 촉매반응의 선택성 조절에 매우 유용
- 활성점이 있는 세공의 입구 크기와 모양이 모두 같아야 함. 예: 제올라이트



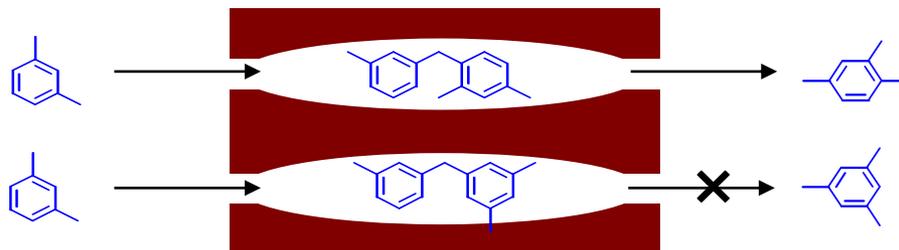
Reactant selectivity  
(반응물에 의한)



Product selectivity  
(생성물에 의한)



Transition state selectivity  
(전이상태에 의한)



# Summary

## ◆ 활성점의 정의

### ◆ 표면자리

- 원자, 음이온 빈자리, 결함 - 고체의 기하학적 구조
- 결정면, 표면격자, 배위수에 따라 촉매 활성이 달라짐.

### ◆ 전자

- 전자의 이동에 영향을 주는 고체의 전자적 성질에 따라 달라짐.
- 자유전자의 농도와 활성화 정도 - 띠 이론

### ◆ 활성점과 주위 공간

- 활성점의 주변 공간의 구조와 이들의 상호작용
- 세공구조가 활성점의 기능에 미치는 영향: 형상 선택적 촉매작용

### ◆ 활성점 간 상호작용

- 활성점간 협동 효과
- 이중기능 촉매