고분자 전해질 연료전지용 산소환원반응 촉매분야 최신 연구동향

미래를 여는 KIST Korea Institute of Science and Technology
한국과학기술연구원 유성종

최근까지 고분자 전해질 연료전지용 산소환원반응에 최적의 촉매를 찾기 위해 20여 년 동안 많은 연구가 이어져 왔다. 그 중 가장 뛰어난 연구결과를 발휘하고 있는 연구 분야는 양자역학적 컴퓨터 시뮬레이션을 이용한 촉매 screening method라 할 수 있다. 본 리포트는 이에 대한 연구결과를 바탕으로 최근까지 밝혀졌던 연료전지 cathode 촉매에 대해서 기술하려 한다.

1980년대 중반부터 컴퓨터 시뮬레이션을 이용한 Density Functional Theory (DFT) 계산 모델로부터 다양한 촉매의 표면 반응에 대한 이론이 발전을 해왔다. 모델링에 의한 결과는 새로운 촉매 디자인이나 이미 존재하는 촉매의 활성에 대한 근원을 밝히는데 많은 기여를 해오고 있다. 최근에는 이러한 이론 모델이 연료전지의 전극물질에 적용이 많이 되고 있다. 특히, 양성자교환막연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells; PEMFCs)의 캐소드 (Cathode) 반응인 산소환원반응 (Oxygen Reduction Reaction; ORR)은 순수 백금을 사용하더라도 열역학적인 평형 전위에서 약 300-400 mV 정도 과전압 (Overpotential)이 나타난다. 뿐만 아니라, 매장량의 한계가 있고 가장 비용이 높은 백금을 많이 사용하는 문제들로 인해 상용화에 걸림돌이 되고 있다. 이러한 산소환원반응의 촉매물질의 활성과 백금사용량의 획기적인 감소 및 안정성 향상을 목적으로 하고 있는 연구토픽은 대표적으로 2가지를 들 수 있다. 전이금속 (특히, 3d transition metals; Ni, Fe, Co, 등)을 기반으로 한 2종 금속 합금 (bi-metallic alloys) 나노입자 촉매 (예, Pt_3Ni, Pt_3Co, Pt_3Fe등), 코어-쉘 (Core-Shell) 구조의 나노입자 촉매 (예, Pd@Pt, Au@Pt, PdNi@Pt, Ni@Pt 등)를 들 수 있다.

산소환원반응과 전이금속표면과의 연관성은 덴마크의 과학자 Norskov와 그의 그룹의 연구자들에 의한 결과들에 의해 일관되고 지속적으로 보고되어 왔으며, 실험적으로도 증명이 되고 있다. 표면에 백금층이 존재하는 표면 합금 구조에 대한 이론적인 결과들에 대해서 간단히 설명하고자 한다.

백금이나 팔라듐 같이 전이금속 중에서 가장 반응성이 높은 금속물질의 경우 분자산소와의 반응은 주로 *associative mechanism* 에 의한 HOO 형성을 통해서 일어나게 된다.

$$O_2(gas) + 4H^+ \longleftrightarrow HOO^* + 3H^+ + 3e^- \longleftrightarrow H_2O + O^* + 2H^+ + 2e^-$$

$$\updownarrow$$

$$H_2O(liquid) + HO^* + H^+ + e^- \longleftrightarrow 2H_2O(liquid)$$

위 반응식에서 보는 바와 같이 산소환원반응을 통해 4개의 전자가 사용된다. 분자

산소가 금속표면에 흡착되면서 형성되는 HOO 의 의미는 분자산소가 원자산소 2개로 분해되지 않고 유지되기 때문에 본 보고서에서 논의되지 않는 *Dissociative mechanism* 과 확연히 구별된다. 이러한 *Associative mechanism* 을 이해할 수 있을 때, 좀 더 활성이 우수하고 열역학적으로 안정된 전기화학촉매를 설계 또는 선택할 수 있다. 열역학적인 관점에서, 산소환원반응을 통해 생성/소멸되는 여러 가지 중간체들은 O, OH, OOH 가 있으며, 반응물이 되는 O_2와 최종 생성물인 H_2O가 있다. *Associative mechanism* 에 따른 분자 산소가 물이 되기까지의 free energy change 를 살펴보면 어느 단계가 반응결정단계 (rate-determining step; RDS) 인지 알 수 있다. 촉매의 설계는 이러한 rate-determining step 을 빠르게 하여 전체 반응이 빠르게 일어날 수 있도록 하는 것이라 할 수 있다

아래 그림 1 은 산소환원반응의 좋은 후보 물질인 Pt_3Y, Pt_3Sc 과 비교를 위한 순수 Pt 전극의 산소환원반응 각 단계의 free energy change 를 보여준다.

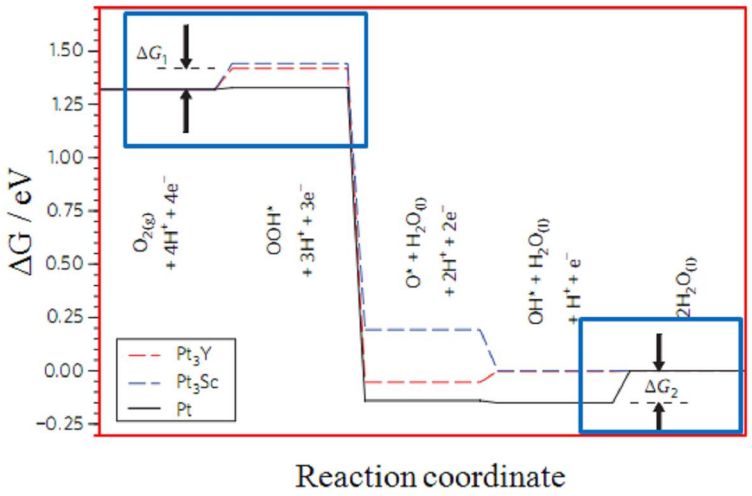

그림 1. 촉매물질에 따른 산소환원 반응의 free energy change. (Ref. J. Greeley, *et al.*, *Nature Chemistry,* 367 (*2009*) 552).

그림에서 알 수 있듯이, free energy change 가 양(+) 인 단계는 OOH formation 과 H_2O formation의 두 가지 반응이다. 즉, 순수 Pt 의 경우, 이 두 단계가 rate-determining 한다고 말할 수 있다. 특히, 이 두 단계 중에서 흡착된 OH 는 매우 흡착력이 강해서 Pt 표면에 안정적으로 존재하게 되어 반응물이 반응할 수 있는 site 를 blocking 하는 효과도 가지게 됨으로써 ORR 활성의 저하에 가장 큰 원인으로 지목되고 있다. 그림 1 에서도 보이듯이, OOH formation 은 순수 백금의 경우, 에너지적으로 매우 작은 증가를 보여준다. 따라서 Pt 와 타 전이금속원자와의 heteronuclear bonding 을 통해서 전체 반응의 속도를 높이는 쪽으로의 조절이 가능하다. 이것이 합금 또는 표면합금을 하는 주요 목적이다.

위에서 언급된 이론적 배경에 의해, Pt 와 Ni, Co, Y, Sc 등의 합금을 통해

서 활성의 증가를 도모할 수 있다. Pt 에 제 2의 금속을 합금함으로써 그림 1 에서 표시된 $\triangle G_2$감소시키는 것이 목표이다. 이 때, $\triangle G_1$도 증가하게 된다. 이는 OH 의 binding energy 를 약화시키면 OOH 도 약화되는 원리에 기인한다. O, OH, OOH 의 연관성은 단순한 scaling 관계에 있음이 이미 Norskov group 에 의해 밝혀진 바 있다. 즉, O, OH, OOH 가 각각 절대적인 binding energy 는 다르다 할지라도, 다양한 전이금속에 따른 trends 는 동일함을 의미한다. 이는 아래 Rossmeisl et al. 에 의해 보고되었으며, 대표적인 그림은 아래 그림 2 와 같다.

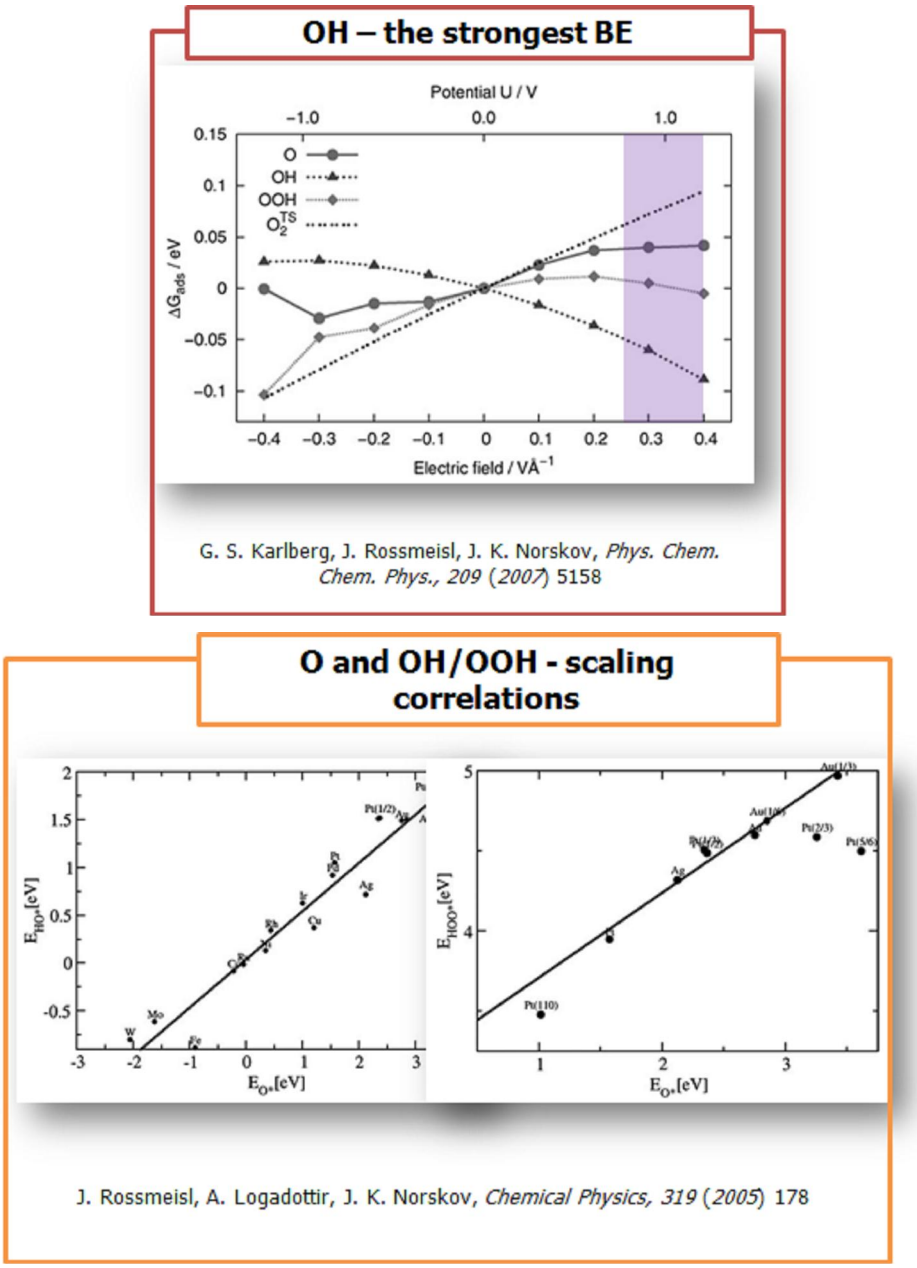

그림 2. O, OH, OOH 의 binding energy 의 scaling relations

그림 2 에서 보는 바와 같이, O 의 binding energy 는 OH, OOH 의 binding energies 와 동일한 trends 를 보여주므로, ORR mechanism 을 논할 때, O 의 binding energy 만을 고려하면 된다. 촉매설계 및 합금에 의한 전자구조 변화를 통해 결과적인 O 와의 binding energy 변화를 논하게 된다. ORR 반응에서 가장 중요한 중간체인 OH 를 고려할 때도 O 의 binding energy 만을 따지게 된다. 결과적으로, 합금의 의한 Pt 의 전자구조 변화는 결국 O 의 binding energy 를 조절하여 흡착된 OH 의 빠른 물로의 반응을 도모하기 위함이다. 이 때, Pt 의 전자구조를 논하기 위해서 적절한 파라미터가 필요하게 된다. 전이금속의 표면 전기 화학 반응에서 d-electrons 이 차지하는 비중은 거의 절대적이라 할 수 있다. 왜냐하면, 최외곽에 존재하는 d-band 가 결합의 대부분을 좌우하기 때문이다. 이는 d-band 가 다른 외곽 bands (s-band 또는 p-band) 보다 상대적으로 매우 좁은 에너지 영역을 보여주기 때문이다. 이러한 좁은 band 는 양자역학적으로 bonding/anti-bonding 을 형성하게 된다. Anti-bonding orbitals 에 전자가 채워지면 bonding 이 약해지게 된다. Anti-bonding orbital 에 전자가 채워지기 위해서는 표면 금속의 d-band 의 width 가 넓어져야 하고, 이렇게 width 의 증가는 d-band center 의 negative shift (electron energy scale 에서) 와 동반된다. 따라서 d-band center 는 금속의 전기화학반응의 중요한 파라미터가 될 수 있다.

금속의 d-band center 의 negative shift 는 보통 Y, Sc, Ni, Co 와 같은 금속원자들과의 합금을 통해서 달성될 수 있다. 이는 Pt 원자 주위에 Pt 보다 작은 크기의 금속원자가 배치됨으로써 Pt 가 좀 더 많은 전자를 가지게끔 만들어주는 것이라고 볼 수 있다. 한 가지 덧붙이자면, Pt 보다 작기만 하면 활성은 증가할 수 있지만, Pt 와의 합금되는 정도가 약한 금속과의 합금은 안정성의 저하를 가져오므로, 안정성을 고려한다면, heat of alloy formation energy 도 고려하여야만 한다. 즉, 활성과 안정성을 고려한다면 가장 대표적인 조합은 백금 또는 팔라듐을 기본으로 한 Y, Sc, Ni, Co 와의 합금이 좋은 후보 물질들이라 할 수 있다. Pt 와 전이금속의 합금에 의해서 내려간 d-band center 는 앞서 언급한 그림 1 의 $\triangle G_1$과 $\triangle G_2$를 모두 높이게 된다. 증가된 $\triangle G_2$로 인해 물이 생성되는 반응은 빨라지는 반면, $\triangle G_1$의 증가로 인해 분자 산소의 흡착과 함께 OOH 의 생성이 어렵게 된다. 결과적으로, d-band center 의 올라감과 내려감에 따라 빨라지는 step 과 느려지는 step 이 동시에 생김에 따라 Sabatier model 에 의한 volcano plot 이 나타나게 된다.

지금까지 살펴본 바에 따라, 결과적으로 전극의 전자구조를 적절히 변화시켜서 전체 반응의 속도를 빠르게 함으로써 ORR 의 과전압을 줄이는 방향으로 가야만 ORR 의 활성을 증가할 수 있고, 이 메커니즘이 현재까지의 가장 발전된 모델이자 실제 촉매에서 발견되고 있는 결과이다. DFT 계산에 의하면, 순수 백금의 산소결합 에너지를 기준으로 약 0.2 eV 정도 약해져야만 가장 우수한 활성을 나타내게 된다고 알려져 있다. 이는 아래 그림 3 에서 자세히 나타난다.

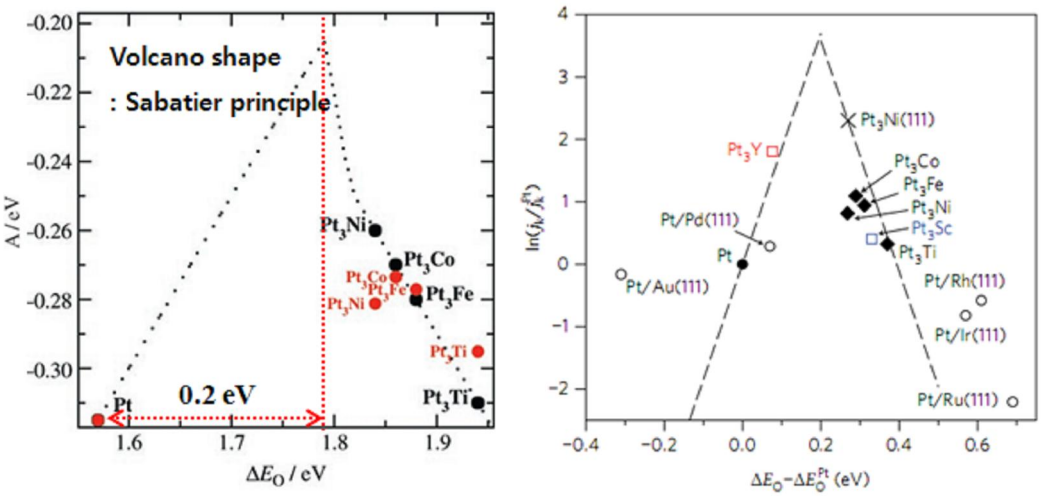

그림 3. 백금을 기준으로 한 다양한 합금의 이론적인 활성화 에너지와 산소환원반응의 활성에 대한 volcano plot. (Ref. J. Greeley, *et al.*, *Nature Chemistry,* 367 (*2009*) 552; V. Stamenkovic *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 2897)

참고문헌

1. V. R. Stamenkovic, “Improved Oxygen Reduction Activity on $Pt_3Ni(111)$ via Increased Surface Site Availability”, Science.

2. S. Koh, “Structure-Activity-Stability Relationships of Pt-Co Alloy Electrocatalysts in Gas-Diffusion Electrode Layers”, J. Phys. Chem..

3. J. K. Norskov, “Toward Efficient Hydrogen Production at Surfaces”, Science.

4. V. R. Stamenkovic, “Effect of Surface Composition on Electronic Structure, Stability, and Electrocatalytic Properties of Pt-Transition Metal Alloys: Pt-Skin versus Pt-Skeleton Surfaces”, J. am. chem. soc..

5. H. A. Gasteiger, “Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs”, Applied Catalysis B.

6. L. Xiong, “Effect of Atomic Ordering on the Catalytic Activity of Carbon Supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) Alloys for Oxygen Reduction in PEMFCs”, J. Electrochem. Soc..

7. H. Yang, “Structure and Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Pt-Ni Alloy Nanoparticles Toward the Oxygen Reduction Reaction”, J. Phys. Chem. B.

8. Jose R. C. Salgado, “Structure and Activity of Carbon-Supported Pt-Co Electrocatalysts for Oxygen Reduction”, J. Phys. Chem. B.

9. U. A. Paulus, “Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt-Ni and Pt-Co Alloy Catalysts”, J. Phys. Chem. B.