

산소환원반응 촉매분야에서 분자 전자 촉매 설계의 최신 연구동향



한국과학기술연구원 유성종

연료전지의 산소극 (Cathode)에는 백금이 단일 물질로는 가장 우수한 활성을 보이지만 산소를 환원시키는 반응 속도가 느리다는 문제점을 갖고 있다.¹⁾ 이러한 산소 환원 반응의 느린 반응속도를 개선하면서도 백금 loading양을 획기적으로 줄이기 위해서, 최근에 백금과 값이 싼 3d-band 전이금속들의 합금에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.¹⁾ 연료전지의 산소극에서의 반응은 산소가 전극위에서 분해되어 원자로 된 후 물이 되어 배출되면서 4개의 전자가 관여되는 전기화학반응이다. 이러한 반응의 반응 결정 단계는 전극 물질에 따라서 조금씩 달라진다. 산소분자가 전극표면에 흡착되어 분해된 후 다시 양성자와 합쳐져서 물이 되는 과정에서, 반응 결정 단계의 반응을 최대한 빠르게 하기 위한 촉매 설계에 대한 이론적 연구가 많이 진행되어 왔다. 즉, 기체분자의 흡착은 표면전이금속의 broad 한 s-band와 먼저 반응하여 비교적 sharp한 분자 state가 되고 이어 narrow한 d-band와 bonding/antibonding states를 만든다. 이러한 과정에서 흡착의 energetics는 백금과 합금되는 전이금속들에 따라 다른 활성을 보이게 된다. 이러한 합금을 통한 표면 전자구조의 변화를 통한 활성의 극대화 및 백금 저감은 상당히 오랜 기간 동안 연구되어 온 분야이지만 산소 환원 반응 메커니즘의 복잡성과 각 금속물질들의 다른 고유물성 등으로 인해 명확한 원인 규명이 힘든 실정에 있다. 이에 본고는 이론적으로 계산된 d-band orbital의 변화에 따른 산소 환원 반응의 활성 비교를 참고 문헌을 통해 보여줌으로써 연료전지 촉매 설계에 기초가 되는 정보를 줄 것으로 예상된다.

백금 표면에서의 산소 환원 반응은 압도적으로 4 전자 반응이 일어난다고 일반적으로 받아들여지고 있다.²⁾ 그러나 아직 정확한 메커니즘은 밝혀지지 않았다. 전체 산소 환원 반응은 결합이 형성되거나 깨지는 과정을 거치는 동안, 4 전자 전달을 포함하는 다 단계 과정이다. O-O 결합이 깨지기 전에 발생하는 최초 환원 단계라든지, 전자나 프로톤이 전달되는 과정들은 아직 명확히 밝혀지지 않았다. 이 질문에 대해서 대답하기 위해서는 백금 전극에 산소 분자가 흡착되는 configuration과 흡착 자리에 대한 정보가 중요한 요소가 된다. 산소 분자 흡착에 대한 가상의 타입은 초기 연구자들에 의해서 제안되어 졌다. 즉, Griffith

(on-top, 이중 결합),³⁾ Pauling (on-top, 삼중 결합),⁴⁾ bridge⁵⁾ 등이 있다. (그림 1)

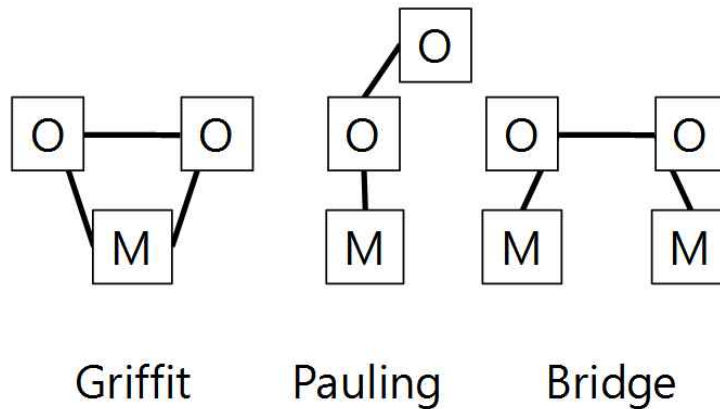


Figure 1. Model of O_2 adsorption on electrode surface.

이 세 종류의 결합 타입은 무기 화학에서 매우 잘 알려져 있는 것들이다. 그것들은 또한 백금 류에 속한 금속에서 일어난다고 알려져 있다. 이 모델들을 통해, 산소 분자는 다음에 제시된 방법들에 의해서 전극 표면과 상호 작용한다.

(1) 산소 분자는 금속 표면 원자의 empty d_z^2 orbitals과 σ orbitals 사이의 결합 형성과 산소 분자의 π^* orbitals의 antibonding과 부분적으로 채워진 d_{xy} 와 d_{yz} orbitals과의 σ back-bond 형성에 의해서 단일 기판 원자 (Griffith)와 상호 작용한다.

(2) 산소 분자의 σ orbitals는 금속의 d_z^2 orbitals에게 전자를 주어 단일 결합 (Pauling)을 형성한다.

(3) 백금 류에 속한 금속의 반응에 대해, 두개의 결합과 두개의 결합 자리를 가진 bridge 모델은 Yeager가 제안을 했다.

금속-기체 계면의 관점에서 깨끗한 금속 표면의 산소 흡착은 흡착되어진 층의 구조와 결합 세기, 화학 흡착의 특성을 정확히 알아내기 위해 지금까지 많은 연구가 진행되어져 왔다. 낮은 온도에서 분자 형태로 산소는 흡착되고, 백금류에 속한 금속들에 해리 흡착은 150 K ~ 300 K 범위의 온도에서 일어난다. 산소-백금(111) 시스템은 매우 다양한 방법에서 연구되어져왔다. 최근에 백금(111)위에 흡착되어진 산소는 3개의 형태로 존재한다는 것을 확인하였다. 즉, 25 K에서는 물리 흡착되어진 산소 분자, 90 ~ 135 K에서는 화학 흡착, 150 K이상의 온도에서는 기체 상태로 존재함을 확인하였다.⁶⁾ 화학 흡착된 산소 분자의 electronic structure는 금속 기판과의 혼성화 때문에 강하게 섭동을 일어난다. 이것은 금속에서 분자의 σ_g orbital로 전하 전달 현상으로 설명되어 질 수 있다. Peroxo (O_2^{2-}) 종은 electron energy loss spectroscopy (EELS)로, superoxo (O_2^-) 종은 near edge X-ray

absorption spectroscopy (NEXAFS)로 탐지되었다. 700 cm^{-1} 진동 크기를 가진 O-O bridge-bonded 종과 875 cm^{-1} 을 가진 종은 EELS로부터 탐지되었다.

백금(111) 표면에서의 산소 분자의 화학 흡착은 최근에 tight-binding extended Huckel 계산으로 연구되고 있다.⁷⁾ 산소 분자의 화학 흡착은 on-top에서 2-fold-bridge 자리 또는 3-fold 자리가 훨씬 더 유리하다고 밝혀내었고, 그 안정화는 백금 표면과 함께 산소 분자의 $2\sigma_u$ orbital이 많이 겹치기 때문이라는 연구 결과가 알려졌다.

Damjannovic은 산소 분자로 전자 전달이 반응 결정 단계라고 제안했다.⁸⁾ 이것은 빠른 프로톤 전달이 다음으로 수반된다.



이 제안은 다양한 pH를 가진 전해질에서 백금 표면의 산소 환원 반응의 실험적 자료를 기반으로 한 Sepa의 결과에 의해서도 확인되어졌다. 이것은 또한 단결정 전극에서 산소 환원 반응을 실험한 Markovic의 결과와도 유사하다.⁹⁾

최근에 Wang은 백금(111) 표면에서의 산소 환원 반응에 대한 음이온 흡착 효과와 kinetic parameter을 sulfuric acid와 perchloric acid에서 연구하였다.¹⁰⁾ 음이온 흡착 coverage와 관련이 있는 kinetic 방정식과 kinetic parameter를 사용하여, sulfuric acid와 perchloric acid에서 백금(111)의 산소 환원 반응의 분극 곡선을 fitting할 수 있었다. (그림 2) 산소 환원 반응 전위에서 백금(111) 표면위에 흡착될 수 있는 산성 전해질에서 음이온 들은 bisulfate와 hydroxyl 종들이다. 이 반응의 kinetics는 두 전해질에서의 반응 결정 단계로서 처음 전하 전달 단계를 수반한 4전자 환원반응에서 발견된다. 산소는 백금의 두개의 자리에서 흡착된다고 Wang은 생각한다. 게다가, 음이온 흡착은 geometric site를 blocking effect뿐만 아니라, 산소 환원 반응의 kinetics에 불리한 electronic effect를 가진다는 것을 발견하였다.

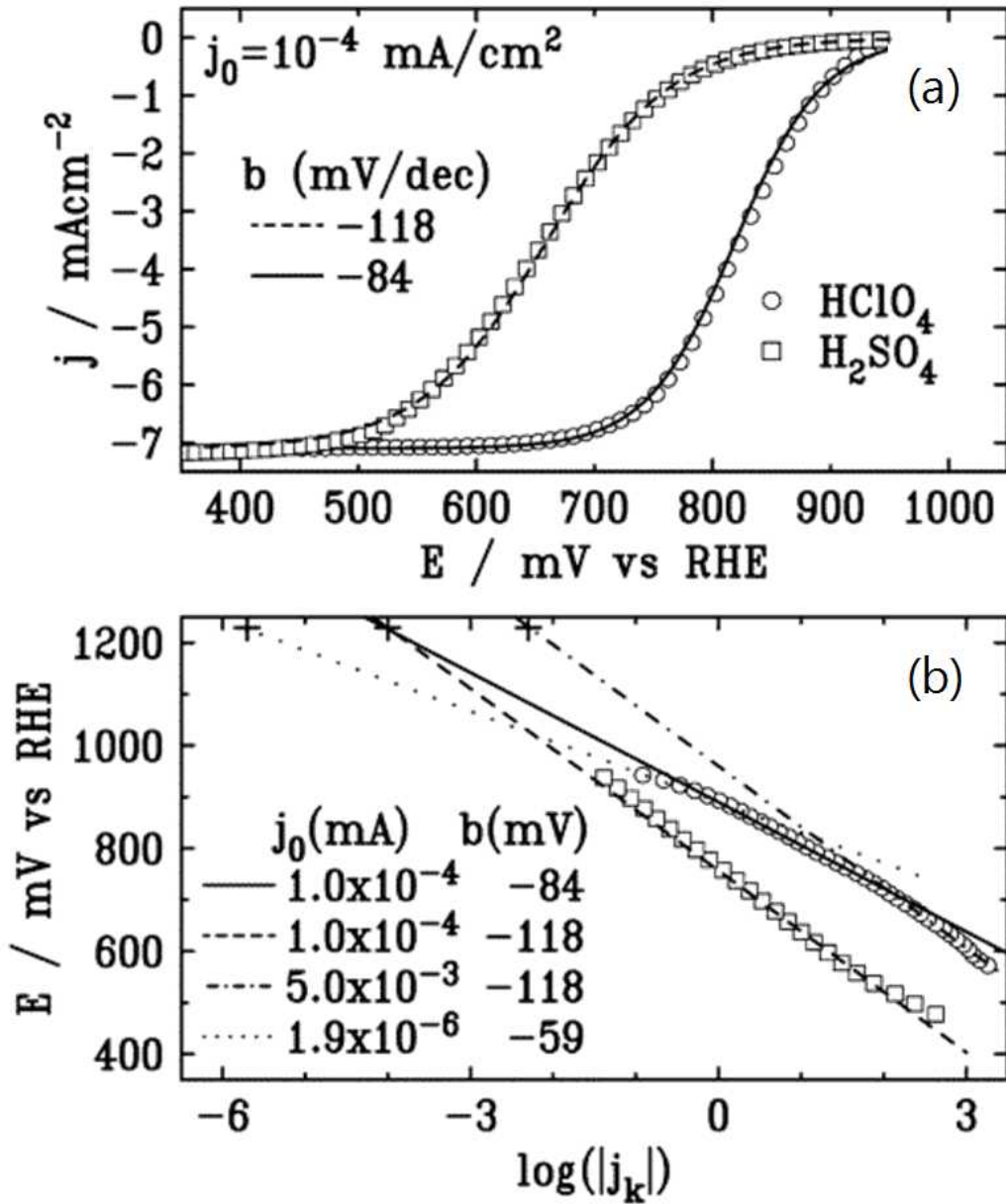


Figure 2. (a) Rotating disk electrode polarization curves for ORR on Pt(111) at 2500 rpm with a sweep rate of 50 mV/s in oxygen saturated 0.1 M HClO₄ (circles) and 0.05 M H₂SO₄ (squares) solution, obtained by averaging the absolute currents in both positive and negative sweep directions. (b) The Tafel plots for the data in (a) with the straight lines corresponding to different Tafel slopes and exchange.

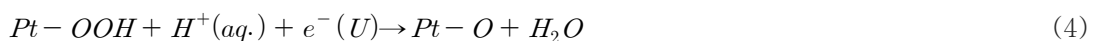
Sidik의 이론적인 연구는 두개의 흡착 자리에서 반응 결정 단계인 처음 전하 전달을 증명하여 왔다.¹¹⁾ 프로톤 전달은 반응물의 복합체가 electronic 친화도가 프로톤에 의해서 매우 크게 증가되어지고 이것은 산소 환원 반응에서 낮은 활성화 에너지를 나타내기 때문에 프로

톤 전달은 이 단계에서 중요한 반응이다. 0.47 ~ 1.20 V의 범위에서 OOH의 형성에 대한 계산되어진 barrier는 계산되어진 0.74 eV 산소 분자 해리 barrier 보다 더 낮고, 이것은 최초 전자 전달 전에 백금 전극에서 산소 분자는 분리 되지 않는다는 것을 함축한다.

Yeaer에 의해서 옹호되어진 두 번째 관점은 백금에서 4 전자 산소 환원 반응 메커니즘은 백금 표면에서 산소 분자의 해리적인 화학 흡착을 포함한다는 것이고, 이것은 아마도 자발적인 전하 전달과 함께 일어난다는 것을 설명하는 것이다.¹²⁾

실험적인 관점에서 볼 때, 150 ~ 300 K 범위의 온도에서 백금의 산소 분자의 해리적인 흡착에 대한 증거는 있으나, 전기화학적 표면에서 O-O 결합의 직접적인 분리에 대한 증거는 없다.¹³⁾ 지금까지 다양한 단결정 백금 표면에서 산소 환원 반응 속도는 $OH_{ads.}$ 와 $O_{2ads.}$, $OOH_{ads.}$ 와 같은 중간체에 대한 structure sensitive 흡착에 크게 영향을 받는다고 연구되어져 왔다. OH 흡착은 아마도 이 과정에서 가장 중요한 단계라고 생각되어진다. 0.05 M 황산에서, 산소 환원의 반응 속도는 백금(111)<백금(100)<백금(110)순으로 증가한다.¹⁴⁾ 예외적으로 비활성화 에너지가 백금(111) 표면에서 관찰되었는데, 그 이유는 bisulfate 음이온이 매우 강하게 흡착되어 blocking 시키기 때문이다. Perchloric acid 용액에서, 0.8 ~ 0.9 V의 활성화는 백금(100)<백금(110)≈백금(111)처럼 보이며, 3개의 백금 단결정 표면에서 상대적으로 작은 차이를 보인다. 이 구조적 민감성은 0.1 M KOH에서도 유사하게 관찰되어진다. Kinetic-diffusion control이 지배하는 산소 환원 범위에서 ($E > 0.75$ V), 그 활성화는 백금(100)<백금(110)<백금(111) 순서로 커진다.¹⁵⁾ 백금(100) 표면의 활성화의 감소는 hydroxyl 흡착에 대한 (100) 자리의 친화도와 관련이 있으며, 이것은 백금(100) 표면에서 $OH_{ads.}$ 의 높은 coverage 때문에, 산소 분자의 흡착 자리에 대한 active center의 감소를 이끈다. Markovic은 산소 분자의 환원은 hydroxyl 종들에 의해서 덮여지지 않은 표면의 부분에 $(1 - \theta_{OH})$ 비례한다고 제안하였다.

산소 환원에서 $O_2, H_2O, ^*OOH, H_2O_2, ^*OH$ 와 같은 중간체를 coordinating에 대한 백금 단원자를 사용함으로써, Anderson은 산소 환원에 대한 가장 낮은 단 원자 pathway를 다음과 같이 제안하였다.¹⁶⁾





Uncatalyzed 반응과 비교할 때, 백금 원자의 결합은 O_2, H_2O_2 의 환원에 대한 활성화 에너지의 감소 효과를 나타낸다. *OH가 백금 원자와 결합했을 때, OH 라디칼이 H_2O 로 환원되는 활성화 에너지는 증가하고, *OOH의 H_2O_2 로의 환원에 필요한 활성화 에너지는 감소한다. 활성화 에너지는 포텐셜이 증가함에 따라 증가한다고 예상할 수 있다.

Nørskov는 Gibbs 자유 에너지를 기반으로 백금(111)표면에서 산소 환원 반응의 전기화학적 프로세스의 안정적인 중간체 반응을 DFT 방법으로 계산을 하였다.¹⁷⁾ 흡착되어진 산소와 hydroxyl은 평형에 가까운 포텐셜에서 매우 안정한 중간체라고 발견되어졌다. 이것은 백금에 대한 산소 환원 overpotential의 기원이라고 믿어지고, 즉, open circuit potential의 1.23 V에 도달하는 것을 충분히 막아버린다. 활성화되어진 전자나 프로톤에 대해서 계산되어진 반응 속도 상수는 관찰되어진 kinetics와 일치하며, 백금은 다른 어떤 재료보다도 가장 작은 overpotential을 나타내었다.

산소 환원 반응에 대한 가장 좋은 촉매인 백금은 많은 문헌 조사에서 volcano plot중 가장 높은 위치에 있다. 그것의 활성도 증가는 가장 흥미로우면서 중요한 주제였다. V, Cr, Si, Ti와 같은 전이금속과 함께 합금한 백금은 산소 환원 반응의 활성도를 증가시키고, 이 합금 촉매는 Pt-Pt의 결합 수축 때문에 산소 분자의 흡착에 대해서 가장 유리한 Pt-Pt 결합 길이에 의해 설명되어진다. 최근에 Mukerjee는¹⁸⁾ Pt/Cr, Pt/Mn, Pt/Fe, Pt/Co, Pt/Ni와 같은 다섯 개의 이종 합금 백금 촉매에 대해서 *in-situ* X-ray absorption spectroscopy (XAS)로 Pt-Pt 결합 길이 (geometrical effect)와 백금 5d-orbital vacancy (electronic effect)를 측정하였다.¹⁹⁾ 이 결과는 0.8 V 이상의 포텐셜에서 백금 표면위에 OH 화학흡착은 합금에 의해 잘 일어나지 않는다는 것이다. 고 분산된 전기화학 촉매에서 산소 환원 반응의 또 다른 요소는 particle size에 대한 영향이라 할 수 있겠다. 전기화학 촉매의 크기가 작아짐에 따라, 입자의 전체 원자 당 표면 원자의 비율은 점점 더 커지고, 그 표면의 원자의 특성은 벌크의 원자와 아주 다르기 때문에 산소 환원 반응에서 독특한 특성을 나타낸다. Knoshita는 이에 대해서 연구를 해왔으며, 입자의 크기가 작아질수록 CO나 OH의 흡착능력

이 좋아지고, 이로 인해 산소 환원 반응에서 OH의 낮은 coverage를 획득할 수 없기 때문에 2 nm 이하의 작은 크기를 가진 촉매는 산소 환원 반응에서 불리하다고 보고하고 있다.²⁰⁾

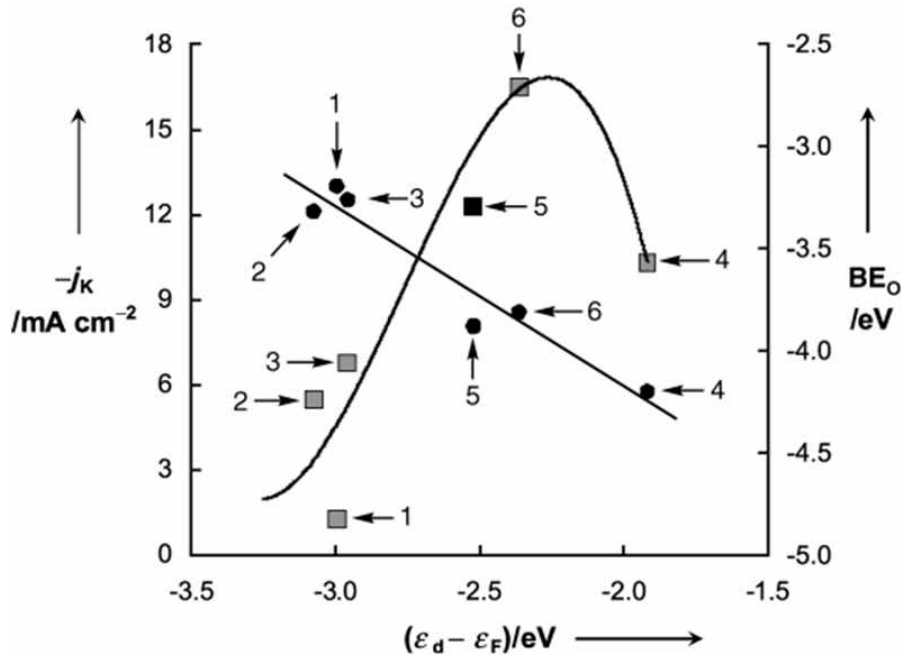


Figure 3. Kinetic currents (j_K ; square symbols) at 0.8 V for O_2 reduction on the platinum monolayers supported on different single-crystal surfaces in a 0.1 M $HClO_4$ solution and calculated binding energies of atomic oxygen (BE_O ; filled circles) as functions of calculated d-band center (d-F; relative to the Fermi level) of the respective clean platinum monolayers.

지금까지 다양한 접근을 통해서 산소 환원 반응에 대한 이해를 하려고 많은 연구자들이 노력을 하였다. DFT로 계산된 d-band center는 최적의 산소 환원 촉매를 설계하는 데 훨씬 더 손쉬우면서, 정확한 많은 정보를 줄 수 있을 것으로 예상된다. 이에 최근에 Adzic은 d-band center와 산소 환원 반응의 활성화에 대한 correlation을 실험하였다. 그림 3은 다양한 기판금속위에 백금 단일 층 전극에서 실험한 결과이다. 이것은 0.8 V 근처에서 Koutecky-Levich plot으로부터 얻어진 산소 환원 반응 전류 밀도와 이론적으로 계산되어진 백금 단일 층의 d-band center들의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이, volcano curve를 나타내고, $Pt_{ML}/Pd(111)$ 에서 최대 활성을 나타낸다. 지금까지 $HClO_4$ 전해질에서 산소 환원 반응이 가장 뛰어나다고 알려진 $Pt(111)$ 과 $Pt(110)$ 보다도 $Pt_{ML}/Pd(111)$ 가 활성이 좋은 것은 매우 흥미로운 사실이다. 또한 volcano curve가 나타났다는 의미는 두 개 이상의 경쟁적인 반응이 촉매의 활성에 영향을 미쳤다는 것이다. 산소 환원 반응은

O₂, O₂H, H₂O₂와 같은 O-O의 breaking과 O-H의 formation이 주된 반응으로 일어난다. d-band center가 높을수록 흡착종과의 결합이 강해지며, 이것은 흡착종을 해리시키는 데 뛰어난 활성을 보이며, d-band center가 낮아질수록 반대 현상이 일어난다. 그리하여 다양한 기판 금속위에 올려진 백금의 원자는 높지도, 낮지도 않은 d-band center를 보일 때, 가장 활성이 뛰어난 특성을 보인다. 결과적으로 이 결과는 전이금속의 전기화학적 촉매 활성을 fine-tuning할 수 있도록 한다는 데 의의가 있다.

참고문헌

1. R. R. Adzic, *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, (1998).
2. A. Damjanovic, M. A. Genshaw, and J. O. M. Bockris, 'The Mechanism of Oxygen Reduction at Platinum in Alkaline Solutions with Special Reference to H₂O₂' *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1107 (1967).
3. J. S. Griffith, *Proc. R. Soc. London* 1956, Ser.A, 23
4. L. Pauling, 'Nature of the Iron-Oxygen Bond in Oxyhæmoglobin' *Nature*, **203**, 182 (1964).
5. E. Yeager, 'Recent Advances in the Science of Electrocatalysis' *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 160C (1981).
6. C. Puglia, A. Nilsson, B. Herdnäs, and O. Karis, P. Bennich, and N. Mårtensson, 'Physisorbed, chemisorbed and dissociated O₂ on Pt(111) studied by different core level spectroscopy methods' *Sur. Sci.*, **342**, 119 (1995).
7. A. W. Edith Chan, Roald Hoffmann, and W. Ho, 'Theoretical aspects of photoinitiated chemisorption, dissociation, and desorption of oxygen on platinum(111)' *Langmuir*, **8**, 1111 (1992).
8. A. Damjanovic, V. Brusica, and John O'M. Bockris, 'Mechanism of oxygen reduction related to electronic structure of gold-palladium alloy' *J. Phys. Chem.*, **71**, 2741 (1967).
9. N. M. Markovic and P. N. Ross In: Wieckowski, Editor, *Interfacial Electrochemistry. Theory, Experiment and Applications*, Marcel Dekker, New York, (1999).
10. J. X. Wang, N. M. Markovic, and R. R. Adzic, 'Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111) in Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters and Anion Adsorption Effects' *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4127 (2004).
11. R. A. Sidik and A. B. Anderson, 'Density functional theory study of O₂ electroreduction when bonded to a Pt dual site' *J. Electroanal. Chem.*, **528**, 69 (2002).
12. S. J. Clouser, J. C. Huang, and E. Yeager, 'Temperature dependence of the Tafel slope for oxygen reduction on platinum in concentrated phosphoric acid' *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 597, (1993).
13. A. C. Luntz, J. Grimblot, and D. E. Fowler, 'Sequential precursors in dissociative chemisorption: O₂ on Pt(111)' *Phys. Rev. B*, **39**, 12903 (1989).
14. B. N. Grgur, N. M. Marković, and P. N. Ross, Jr., 'Underpotential Deposition of Lead on Pt(111) in Perchloric Acid Solution' *Langmuir*, **13**, 6370 (1997).
15. Nenad M. Markovic, Hubert A. Gasteiger, and Philip N. Ross Jr., 'Oxygen Reduction on

- Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring Disk Pt(hkl) Studies' *J. Phys. Chem.*, **100**, 6715 (1996).
16. A. B. Anderson and T. V. Albu, 'Catalytic Effect of Platinum on Oxygen Reduction An Ab Initio Model Including Electrode Potential Dependence' *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4229, (2000).
17. J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, and H. Jónsson, 'Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode' *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17886 (2004).
18. S. Mukerjee, 'Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis' *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 537 (1990)
19. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, and J. McBreen, 'Effect of preparation conditions of Pt alloys on their electronic, structural, and electrocatalytic activities for oxygen reduction-XRD, XAS, and electrochemical studies' *J. Phys. Chem.*, **99**, 4577 (1995).
20. N. Giordano, E. Passalacqua, L. Pino, A. S. Arico, V. Antonucci, M. Vivaldi, and K. Kinoshita, 'Analysis of platinum particle size and oxygen reduction in phosphoric acid' *Electrochim. Acta*, **36**, 1979 (1991).