

철 및 질소가 도핑된 그래핀에서 산소환원반응용 촉매 활성점 규명

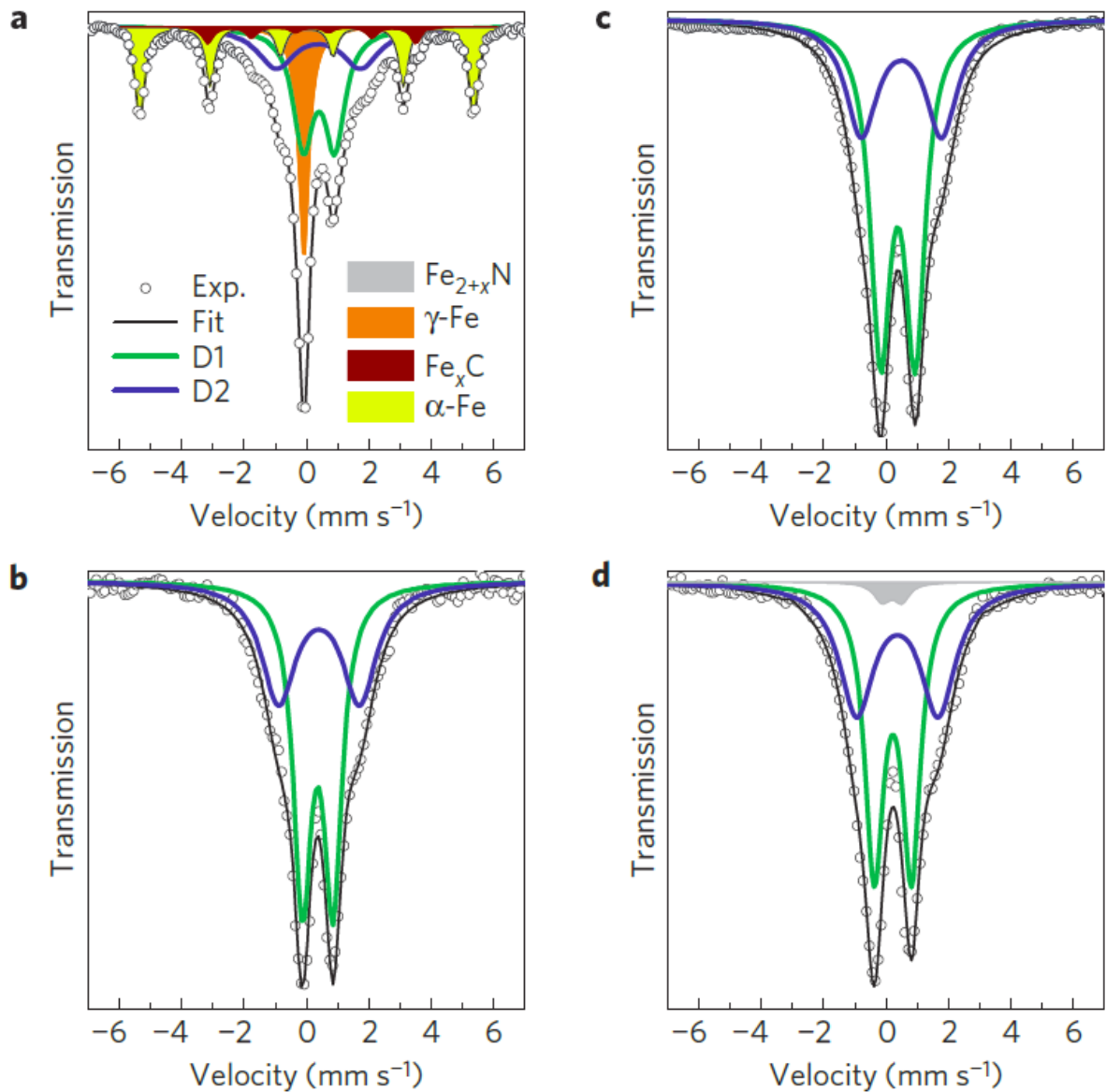
<2015.08.22. 한국에너지기술연구원 천동현>

1. 서론

최근 온실가스 배출이 없는 에너지를 개발하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 연료전지가 이러한 연구의 대표적인 사례라 할 수 있다. 특히 기술적인 성숙을 보이고 있는 고분자전해질 연료전지의 경우, 음극에서 산소환원반응용 촉매로 사용되고 있는 고가의 백금을 더 저렴한 촉매물질로 대체하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 금속, 질소 및 탄소 전구체의 열분해를 통해 제조한 metal-N-C 촉매가 유력한 대체물질로 떠오르고 있다[1-4]. Fe-N-C 촉매는 대표적인 산소환원반응용 metal-N-C 촉매로, 최근 연구에서 상당한 수준의 성능개선이 이루어지고 있지만, 활성점에 대한 명확한 규명은 여전히 이루어지지 않고 있다. 본고에서는 프랑스 Synchrotron SOLEIL의 Zitolo 등[5]이 2015년도 Nature Materials지에 게재한 산소환원반응용 Fe-N-C 촉매의 활성점 규명 결과를 소개한다.

2. Fe-N-C 촉매의 구조분석

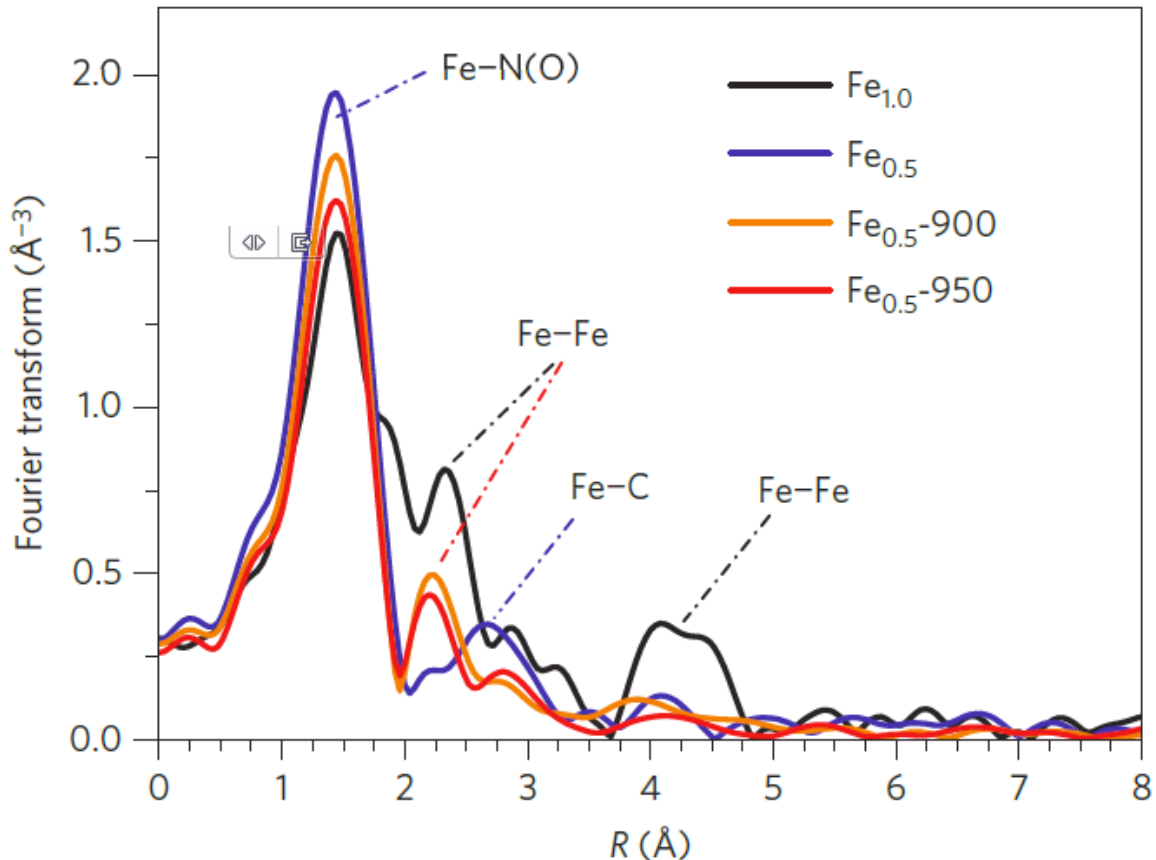
Zitolo 등[5]이 제조한 Fe-N-C 촉매의 구조를 뫼스바우어 분광법으로 분석한 결과를 그림 1에 소개하였다. Fe의 담지량은 1.0 wt%(Fe_{1.0}) 및 0.5 wt%(Fe_{0.5}, Fe_{0.5-900}, Fe_{0.5-950})의 2가지로 조절하였고, 열분해 조건은 1050 °C의 Ar 분위기(Fe_{1.0}, Fe_{0.5}), 900 °C의 NH₃ 분위기(Fe_{0.5-900}), 950 °C의 NH₃ 분위기(Fe_{0.5-950})의 3가지로 조절하였다. Fe_{1.0}의 뫼스바우어 스펙트럼은 α-Fe, γ-Fe, Fe_xC, D1(Fe(II)가 low-spin state인 Fe(II)N₄), D2(Fe(II)가 medium-spin state인 Fe(II)N₄)의 5가지 상으로 분석되었고, Fe의 담지량을 0.5 wt%로 줄임에 따라 Fe_{0.5}에서는 D1 및 D2의 2가지 상만 관찰되었다. NH₃ 분위기 열분해를 통해 얻은 Fe_{0.5-900}에서도 D1 및 D2의 2가지 상만 관찰되었고, 열분해 온도를 950 °C로 높은 Fe_{0.5-950}에서는 D1, D2 외에도 Fe_{2+x}N이 관찰되었다.



[그림 1] Fe-N-C 촉매의 뫼스바우어 분석결과[5]: (a) Fe_{1.0}(Fe 담지량: 1.0 wt%, 열분해 조건: 1050 °C, Ar), (b) Fe_{0.5}(Fe 담지량: 0.5 wt%, 열분해 조건: 1050 °C, Ar), (c) Fe_{0.5-900}(Fe 담지량: 0.5 wt%, 열분해 조건: 900 °C, NH₃), (d) Fe_{0.5-950}(Fe 담지량: 0.5 wt%, 열분해 조건: 950 °C, NH₃)

Zitolo 등[5]이 제조한 Fe-N-C 촉매의 구조를 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)로 분석한 결과를 그림 2에 소개하였다. Fe_{1.0}에서는 4.0-4.4 Å 수준의 결합길이를 갖는 Fe-Fe scattering이 관찰되었고, 이는 결정질의 금속성 Fe가 형성되어 있음을 의미한다. 반면 나머지 샘플들에서는 4.0-4.4 Å 영역의 Fe-Fe scattering이 관찰되지 않았고, 이는 그림 1의 뫼스바우어 분석결과와 잘

일치하였다. NH_3 분위기에서 열분해를 수행한 $\text{Fe}_{0.5-900}$ 및 $\text{Fe}_{0.5-950}$ 샘플에서는 2.2 Å에서 미미한 peak이 관찰되었는데, 이는 결정질 Fe_2N 에서 Fe-Fe backscattering에 의한 것으로 전체에서 단지 2.5-2.9%의 분율만을 차지하고 있다. 따라서 대부분의 Fe는 FeN_xC_y moiety에 mononuclear Fe center 형태로 존재하는 것으로 판단된다.

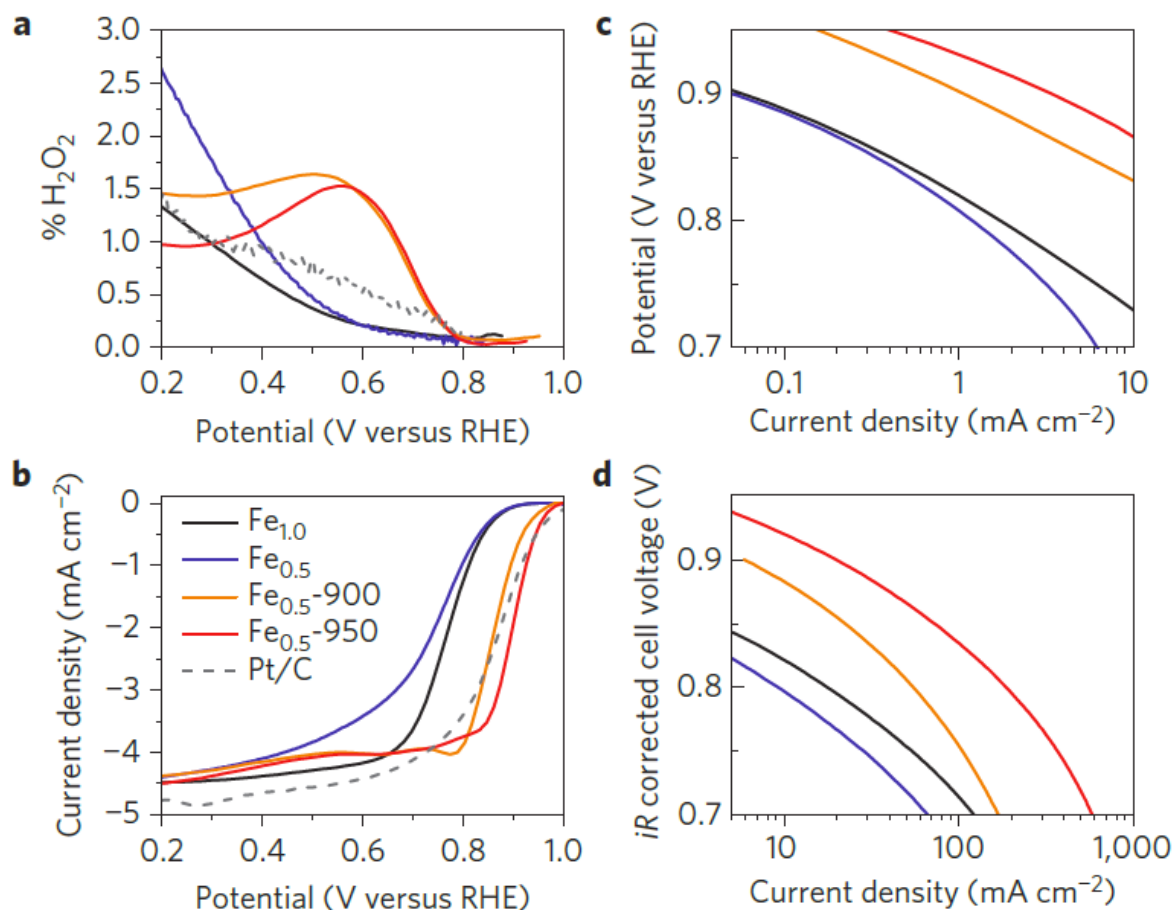


[그림 2] Fe-N-C 촉매의 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) 분석결과[5]

3. Fe-N-C 촉매의 전기화학적 특성분석

Zitolo 등[5]이 제조한 Fe-N-C 촉매의 전기화학적 특성분석 결과를 그림 3에 소개하였다. Fe-N-C 촉매의 전기화학적 특성은 고분자전해질 연료전지에서 RRDE(Rotating Ring-Disk Electrode)를 이용하여 측정하였다. 그림 3(a)에 나타난 바와 같이 모든 촉매가 고분자전해질 연료전지의 관심 포텐셜 영역에서 2% 이하의 H_2O_2 방출을 보였다. 또한 그림 3(b)에 나타난 바와 같이 $\text{Fe}_{0.5-900}$ 및 $\text{Fe}_{0.5-}$

950이 Fe_{1.0} 및 Fe_{0.5}에 비해 현저히 높은 산소환원반응 활성을 나타내었다. 이렇게 NH₃ 분위기 열분해를 통해 제조한 촉매가 산소환원반응에 높은 활성을 보이는 것은 촉매의 염기도가 높은 것이 주요 원인이며, 이는 Ar 또는 NH₃ 분위기 열분해를 통해 제조한 촉매에서 공통으로 관찰되는 FeN_xC_y moiety의 산소환원반응에 대한 활성이 질소가 도핑된 탄소의 염기도에 영향을 받음을 의미한다.

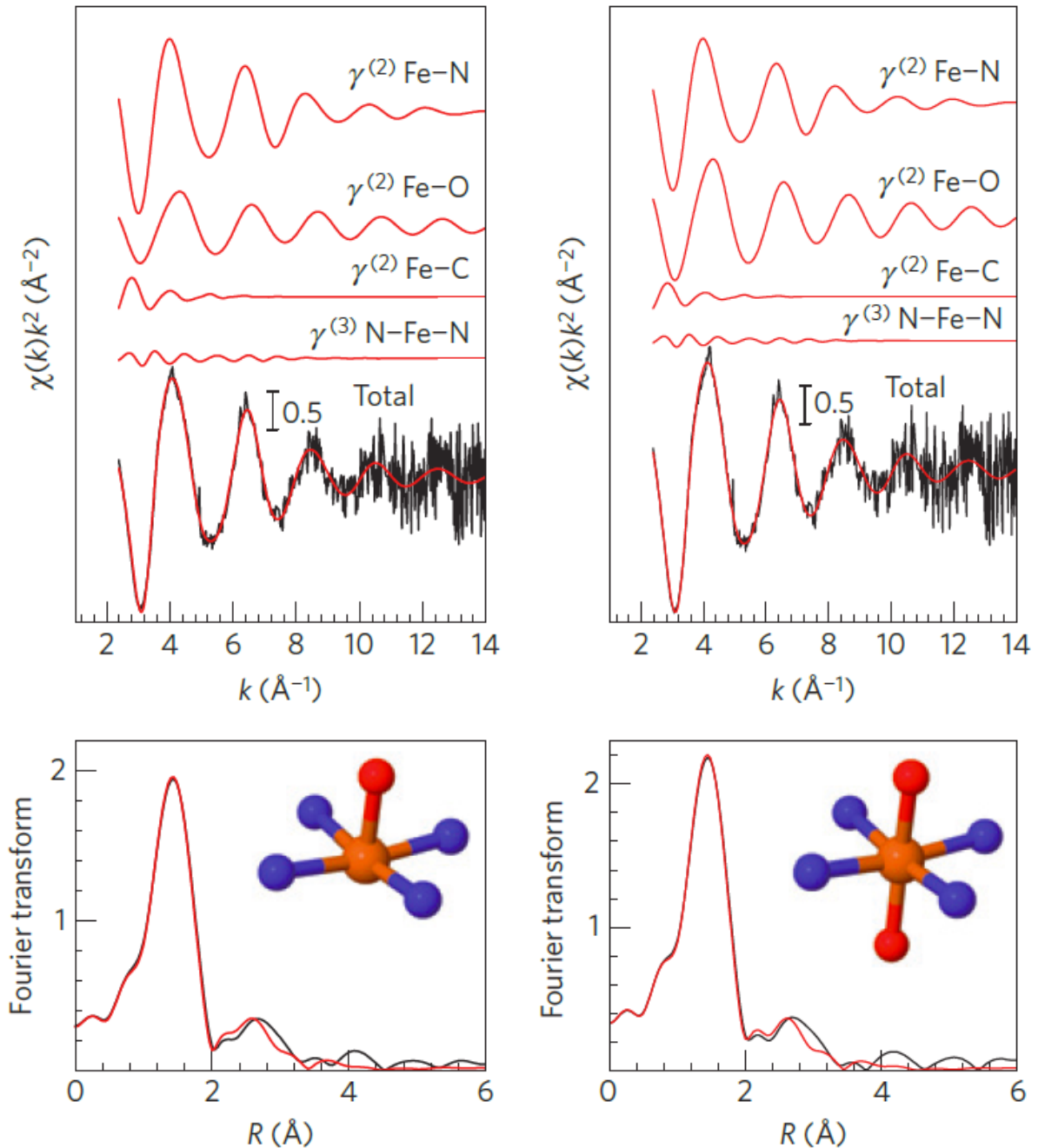


[그림 3] Fe-N-C 촉매의 전기화학적 특성분석 결과[5]: (a) 산소환원반응 중 방출되는 H₂O₂의 분율, (b) RRDE(Rotating Ring-Disk Electrode)를 통해 측정한 산소환원반응 편광 곡선, (c) RRDE 결과로부터 O₂ diffusion을 보정한 후 얻어진 Tafel plot, (d) 고분자전해질 연료전지 편광 곡선의 Tafel plot

4. FeN_xC_y moiety의 구조분석

Zitolo 등[5]이 제조한 Fe_{0.5} 촉매에서 FeN_xC_y moiety의 구조를 EXAFS로 분석한 결과를 그림 4에 소개하였다. 결정질 금속 Fe를 함유하고 있지 않은 Fe_{0.5} 촉

매의 EXAFS 스펙트럼은 수평면에 4개의 리간드와 수직축에 1개 또는 2개의 리간드가 존재함을 가정하여 분석하였다. 그림 4의 푸리에 변환 결과에서 1.4 Å의 peak은 Fe-N 및 Fe-O scattering에 의한 peak이고, 2.55 Å의 peak은 Fe-C scattering에 의한 peak이다.



[그림 4] Fe_{0.5} 촉매에서 FeN_xC_y moiety의 구조를 EXAFS로 분석한 결과[5]: 축방향 1개의 산소원자(좌)인 경우 및 축방향 2개의 산소원자(우)인 경우

5. 시사점 및 전망

프랑스 Synchrotron SOLEIL의 Zitolo 등[5]이 2015년도 Nature Materials지에 게재한 연구결과는 방사광가속기 기반의 촉매특성분석을 보여주고 있는 결과로, 촉매분야의 최신연구동향을 잘 보여주는 사례로 생각된다. 특히 뫼스바우어 분광법을 통해 얻은 결과와 EXAFS를 통해 얻은 결과를 비교/분석하여 결과의 신뢰성을 높인 점이 주목할 한 점으로 판단된다. 현재까지 불균일계 촉매에서 입자크기는 나노미터 수준에 머물러 있지만, 향후 촉매의 입자크기가 단일 또는 이중원자 수준까지로 세밀해 질 수 있을 것을 고려할 때, 촉매 분야에서 방사광가속기를 이용한 원자단위 특성분석 기법의 중요성이 더욱 커질 것으로 전망된다.

6. 참고문헌

- [1] F.T. Wagner et al., J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 2204.
- [2] H.A. Gasteiger et al., J. Power Sources 127 (2004) 162.
- [3] R. Jasinski, Nature 201 (1964) 1212.
- [4] H. Jahnke et al. in Physical and Chemical Applications of Dyestuffs Vol. 61 p. 133-181 (Springer, 1976).
- [5] A. Zitolo et al., Nature Mater. 14 (2015) 937.