Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 12, No. 1, 2009, 11-25

총 설

고분자 연료전지용 전기촉매의 이론과 설계

유성종 · 전태열 · 성영은*

서울대학교 화학생물공학부

(2009년 2월 19일 접수: 2009년 2월 20일 채택)

Theory & Design of Electrocatalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Sung Jong Yoo, Tae-Yeol Jeon, and Yung-Eun Sung*

School of Chemical and Biological Engineering & Research Center for Energy Conversion and Storage, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received February 19, 2009 : Accepted February 20, 2009)

초 록

연료전지는 가까운 미래를 위한 핵심 청정 신에너지원 중의 하나로 기대된다. 그러나 고분자 연료전지에서 공기극은 느린 산소환원반응과 많은 백금 사용 때문에 상업화에 어려움을 겪고 있으며, 이것을 해결하는 것이 최근 당면 과제이다. 또한 연료극은 일산화탄소의 피독 현상과 전극의 안정성이 문제시 되고 있다. 본 총설에서는 고분자 연료전지를 위한 연료극, 공기극 전기화학 촉매의 이론적 접근을 통해 촉매를 설계하는 최근 연구 내용을 소개하려 한다. 촉매 설계는 합금 전기화학 촉매를 통해 접근 했으며, 이는 electronic, geometric, lateral effects를 손쉽게 조절할 수 있게 한다. 이것은 계산되어진 d-band center의 함수에 의존하며, 촉매의 활성과 큰 관계를 가짐을 발견하였다. 본고에서 지향하는 촉매의 최종 방향은 이론적 접근을 통해서 촉매의 사용량을 줄이면서 효율적으로 사용하는 것이다.

Abstract : Fuel cells are expected to be one of the major clean new energy sources in the near future. However, the slow kinetics of electrocatalytic hydrogen oxidation reaction (HOR) and oxygen reduction reaction (ORR), and the high loading of Pt for the anode and cathode material are the urgent issues to be addressed since they determine the efficiency and the cost of this energy source. In this review paper, a new approach was developed for designing electrocatalysts for the HOR and ORR in fuel cells. It was found that the electronic properties of Pt could be fine-tuned by the electronic and geometric effects introduced by the substrate alloy metal and the lateral effects of the neighboring metal atoms. The role of substrate was found reflected in a volcano plot for the HOR and ORR as a function of their calculated d-band centers. This paper demonstrated a viable way to designing the electrocatalysts which could successfully alleviate two issue facing the commercializing of the fuel cell-the cost of electrocatalysts and their efficiency.

Keywords : Polymer electrolyte membrane fuel cell, d-band center, Hydrogen oxidation reaction, Oxygen reduction reaction

*E-mail: ysung@snu.ac.kr

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

1. 서 론

수소 에너지를 이용하는 시스템으로는 연료 전지가 가장 유망하며, 미래 사회의 분산 에너지이용 시스템에서 연료전지는 핵심적인 역할을 할 것으로 기대된다.[1] 즉, 태양에너지를 변환하여 수소를 생산하면 이는 적절한 저장장치를 거쳐 연료전지의 연료로 활용될 수 있다.[2] 또한 연료전지로부터 발생된 전기에너지는 직접 여러 용도에 이용되거나, 2차전지 또는 초고용량 캐패시터에 저장되었다가 필요한 용도에 활용될 수 있다. 연료전지는 전해질의 종류에 따라 여러 형태가 가능하나 그 중에서도 고분자 연료전지 (PEMFC)가 분산 에너지 이용시스템에 가장 적당한 것으로 판단된다. 즉, 고분자 연료전지는 작동온도가 비교적 낮고, 소형화가 가능하고, 에너지 밀도가 크며, 연료로서 수소 또는 메탄올이 가능하므로, 분산 에너지이용 시스템의 한 축으로서 활용될 때 크기와 조합에 유연성을 발휘할 수 있다. 수소와 메탄올을 연료로 사용하는 연료전지는 이론적 효율이 > 83%이고 전위 값은 이론적으로 약 1.2 V가 된다.[3]

수소 산화 반응 (hydrogen oxidation reaction (HOR))은 고분자 연료전지의 연료극 (anode)에서 발생하며, 연료전지 성능에 큰 영향을 미치는 주요한 반응이다.[4] 연료극에서 수소 산화 반응은 두 개의 다른 반응 경로 진행이 되고, 주로 두 개의 전자 반응을 통해서 일어난다고 보고되고 있다. 그 반응 메커니즘은 수소원자가 촉매에 흡착이 일어나는 Tafel-Volmer와 흡착되어진 수소원자에서 전자가 빠져나가면서 일어나는 Heyrovsky-Volmer 메커니즘이 있다. 두 반응 중 반응 결정 단계는 Tafel/Volmer 메커니즘이고, 아직까지 위 현상을 정확히 설명하는 논문은 보고되고 있지 않다.[5] 최근에 미국 Los Alamos National Laboratory의 Gasteiger는 다결정 백금에서 위와 같은 메커니즘을 보고하였다. 일반적으로 수소산화 반응이 백금 표면에서 매우 빠르게 반응이 일어나지만, 천연가스나 메탄올, 에탄올과 같은 순수하지 않은 수소 연료를 연료극에 주입했을 때 백금 연료극에 큰 문제를 일으킨다. 그 이유는 소량의 CO가 수소 연료에 있을 경우 백금은 쉽게 피독되기 때문에 더 이상 수소 산화 촉매로서 역할을 못하게 된다. 백금의 또 다른 문제점은 백금의 높은 가격을 들 수 있는 데, 이것은 연료전지를 상업화 하는데 큰 장애가 되고 있다. 이러한 관점에서 연료전지 연료극 촉매는 그 동안 많은 진전을 보여 왔다. 즉, 백금 표면을 second metal (Sn, Ru, Bi, Mo, Cu, Ni, Fe, Co, Ti, V, W, Au 등등)로 modify시켜서 CO 피독을 현저히 감소시키는 연구가 진행 중이다. 또한 백금의 사용 양을 줄여주기 위해 carbon (particle, nanofiber, nanotube 등)이나 metal oxide (WO_3, TiO_2, SnO_2 등) 담지체를 사용하는 연구도 활발히 진행되고 있다.[4] 하지만, 기존의 백금을 기반으로 하는 연료극 촉매 설계는 많이 시간, 노력과 비용이 제고되어야만 했고, 금속한 발전이 없었다. 이에 본고는 위 문제를 해결하기 위해 연료전지 연료극 촉매 설계의 이론적 접근을 시도하였다.

연료전지의 산소극 (cathode)에는 백금이 단일 물질로는 가장 우수한 활성을 보이지만 연료극의 빠른 반응속도에 미치지 못하는 문제점을 갖고 있다.[4] 이러한 산소 환원 반응의 느린 반응속도를 개선하면서도 백금 loading양을 획기적으로 줄이기 위해서, 최근에 백금과 값이 싼 3 d-band 전이금속들의 합금에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.[6] 연료전지의 산소극에서의 반응은 산소가 전극위에서 분해되어 원자로 된 후 물이 되어 배출되면서 4개의 전자가 관여되는 전기화학반응이 일어난다. 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 narrow 한 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.

본고는 이론적으로 계산된 d-band orbital의 변화에 따른 수소 산화 반응과 산소 환원 반응의 활성 비교를 참고 문헌을 통해 보여줌으로써 연료전지 촉매 설계에 기초가 되는 정보를 제공해주려 한다.

2. 촉매 설계를 위한 Nørskov의 이론적 접근법

Nørskov가 이론적으로 접근한 표면 과학에 대한 database와 촉매 활성에 대한 correlation 연구는 연료전지의 새로운 전기화학 촉매를 탐구하는 데 중요한 정보를 준다. Nørskov에 따르면, 촉매 표면에 반응물의 흡착과 반응에 대한 density function 계산은 반응물과 촉매와의 결합에 대한 메커니즘을 이해하는 데 충분한 도움을 준다고 설명하고 있다. 일반적으로 촉매에 대한 반응물의 반응에 대해 화학흡착은 아주 중요하다고 알려져 왔으며, 촉매 반응의 최적화는 촉매-흡착물의 결합세기와 깊은 연관성이 있다고 알려져 왔다. Nørskov는 매우 간단한 모델로 전이금속 촉매의 density of state

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

(DOS)를 이용하여 촉매의 활성을 설명하였다.[9] 즉, 이 모델은 효율이 높고, 새로운 촉매를 개발하기 위해서 필요하고, 전기금속 촉매 표면의 활성을 분류하는 데 활용될 수 있다고 생각한다. 그것의 주요한 결론은 전이 금속 촉매의 활성의 다양성을 고려해 볼 때, Fermi-level과 관련이 있는 d-band center는 표면의 원자의 안정성과 강하게 관련이 있을 뿐만 아니라, 표면 반응에 대한 전이 상태의 에너지와도 깊은 관련성이 있다는 것이다. Nørskov는 이종 합금 촉매에 대한 활성을 설명할 때, 유용한 두 가지의 database를 제시하였다. 그것은 d-band center의 변화로 인해 촉매의 electronic structure를 변화에 대한 정보와 표면의 segregation에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이 두 가지의 효과는 촉매의 합금으로 변화시킬 수 있으며, 이로 인해 촉매의 활성이 변함을 확인하였다.[10]

Nørskov가 제안했던 모델을 좀 더 상세히 설명하면 다음과 같다.[11] Nørskov는 가장 간단한 금속 표면과 흡착종의 분자사이의 상호작용을 가장 간단한 양자역학적 one-electron 기술로 설명하였다. 이것은 아주 정확한 묘사를 하기는 어렵지만, 근본적인 물리적 특성과 원리를 볼 수는 있다. 금속 표면 밖의 분자 또는 원자의 one-electron state는 표면 원자의 전체 valence state들과 상호작용을 할 것이다. Fig. 1은 전형적인 전이금속의 density of state를 보여준다. 넓은 s band는 반 정도 차있고, 모든 전이 금속은 하나의 s electron을 가진다. 그리고 d state는 매우 좁은 band를 형성하는 것처럼 보인다. d-band의 occupancy는 Fermi-level를 통해 변하는 것처럼, 전이 금속에 따라 다양하다. 좁은 d-band는 국부 화되어진 d state사이에서 coupling matrix element (V_{dd})가 작아지기 때문에 나타난 결과이고, 이것의 중요한 결론 중에 하나는 band의 width는 V_{dd}에 비례한다는 것이다. d-band의 폭이 좁기 때문에 표면의 d electron을 가진 흡착종 state의 상호작용은 bonding과 antibonding을 만들게 한다. 이것에 대한 예는 Fig. 2에 있고, 금속의 s band처럼 폭이 넓은 band와 상호작용하는 경우에 위와 같은 현상이 일어난다. 하나의 공진으로 제한되어지면서 폭(width)이 넓은 band는 약한 화학흡착을 하고, 반면에 bonding과 antibonding으로 갈라져 있을 때는, 강한 화학흡착을 한다. Fig. 3은 위에서 말한 모델을 계산한 결과이고, 단일 흡착물 level은 band state와 matric element사이의 결합으로 나타남을 확인할 수 있다. band의 volume은 고정시켰을 때 (band의 filling은 없다.), d-band center가 Fermi-level로 위쪽으로 향하면, band의 폭은 감소하고, antibonding state는 band 위에 나타난다. 그와는 반대로 band의 폭이 넓어 졌을 때, d-band center는 Fermi level 아래쪽으로 향한다. Antibonding state가 Fermi level 위쪽에 있을 경우, 그 state들은 비어있게 되고, 그 결합은 antibonding state의 비어있는 정도가 커질수록 강해진다. 이 계산되어진 모델은 강하거나 약한 화학흡착결합의 경

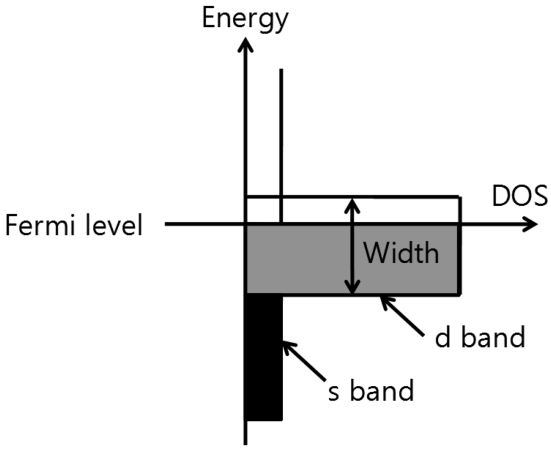

Fig. 1. Schematic illustration of the density of states of a transition metal, showing the broad s band and the narrow d band around the Fermi level (Adapted from Reference 11.).

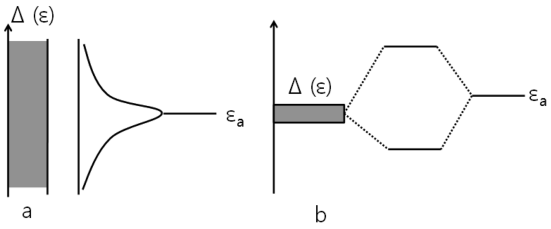

Fig. 2. The local density of states at an adsorbate in two limiting case: (a) for a broad surface band; (b) for a narrow metal band. Case a corresponds to the interaction with a metal s band and case b is representative of the interaction with a transition metal d band (Adapted from Reference 11.).

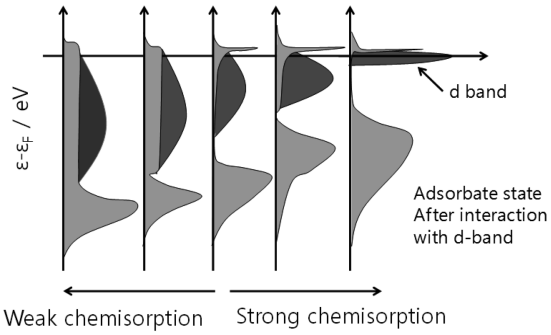

Fig. 3. The local density of states projected onto an adsorbate state interacting with the d bands at a surface (Adapted from Reference 11.).

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

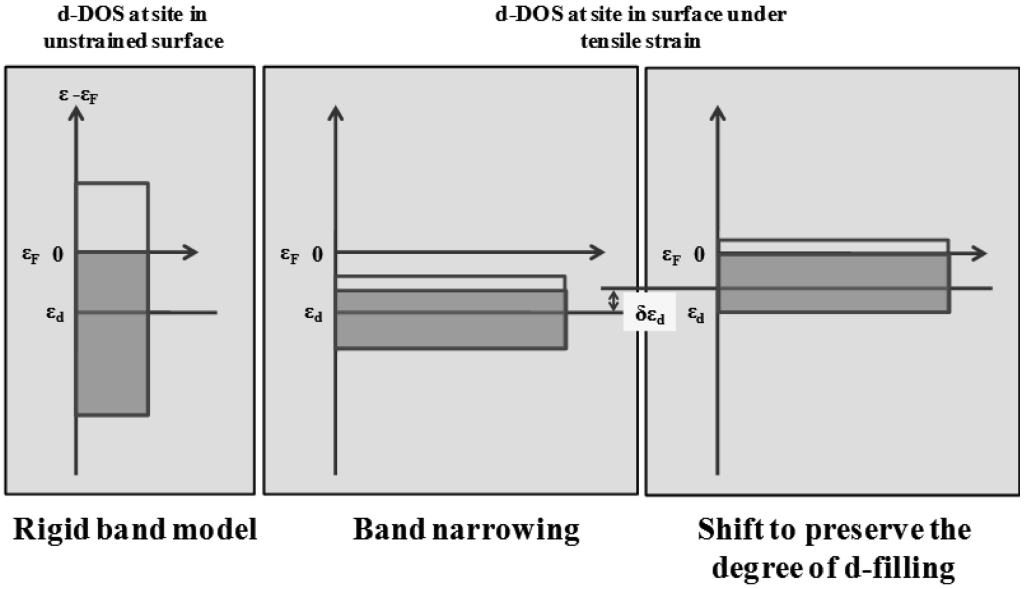

Fig. 4. Illustration of the effect of tensile strain on the d-band center increasing the lattice constant, shrinks the band width, and in order to keep the number of d-electron fixed, the d-states have to move up in energy (Adapted from Reference 8., 11.).

향성을 알 수 있고, 일반적인 원리로 받아들여지고 있다.

이 모델에서 표면의 흡착 사이트의 활성을 설명하기 위해, d-band hole의 개수 또는 Fermi-level에서 density of state를 대신해서, 전체 d-band의 평균 에너지를 사용한다.[12] Strained 촉매 표면과 금속 overlayer (segregation effect) 에서 촉매와 반응물의 결합 에너지는 촉매 표면 원자의 d-band center의 위치와 관련이 있음을 Fig. 4에서 보여주었고, 이것은 Density function theory (DFT)로 계산하였다.[13] 이 모델을 전이금속위에 백금 단원자 층에 적용했을 때, 백금 원자에 대한 d-band center의 변화는 두 가지 요소에 의해서 영향을 받는다. 첫 번째는 벌크 백금 금속과 표면 백금 원자의 표면 결합 길이는 전형적으로 다르다는 것이다. 이것은 금속의 electronic structure를 변화시키고, strain effect 때문에 orbital overlap를 변화시킨다. 촉매 표면 원자가 tensile strain을 받을 때, d-orbital overlap은 감소하고, 이 결과로 d-band는 좁아지고, d-band center는 위로 올라가며, 이것은 강한 흡착 에너지 (촉매-반응물)를 나타낸다. 그와는 반대로, 촉매 표면 원자가 compressive strain하에 있을 때, d-orbital overlap은 증가하고, 결과적으로 d-band가 넓어지고, d-band center가 낮아지며, 전체적으로 이 촉매는 낮은 흡착 에너지를 나타낸다. 예를 들면, 벌크 백금보다도 표면의 백금원자는 d-band가 좁아지고, 이로 인해 흡착종의 흡착 에너지는 감소할 것이다. 두 번째 요소는 다음과 같다. 이종 합금 금속에서 백금의 표면 특성을 변화시킬 수 있는 데, 이것은 두 종의 금속 사이의 electronic interaction에 의한 영향이 지배적으로 발생하기 때문이다.[16] 이 요소는 ligand effect라는 말로 바꿔 쓸 수 있는 데, 하나의 금속 원자 주위에 또 다른 원자의 존재는 그 촉매의 electronic 환경을 변화시켜준다.[17] 이 이론을 바탕으로, 우리는 이상적인 촉매를 위한 설계를 할 수가 있다. 즉, 촉매 합금을 통해 촉매의 electronic structure나 ligand effect를 변화시켜, 활성에 유리한 구조를 만들 수 있다. 최근에 Zhang은 적당한 기판 금속을 선택했을 경우, 백금의 단원자 층의 전기화학적 촉매능력은 벌크 백금보다 뛰어나다는 것을 실험적으로 증명하였다. 다양한 기판 금속을 실험에 사용하여, 기판과 백금 원자들의 상호작용으로 야기되는 electronic effect나 geometric effect를 변화시키면, 백금 표면 원자의 전자구조를 다양하게 변형된다. 따라서 두 금속의 다른 흡착 특성 때문에, 기판 금속에 흡착되어진 종들은 백금 표면의 전자구조 환경을 변형시킬 것이고, 결과적으로 백금 표면 원자의 전기화학적 촉매능력을 변화시킬 것이다.

Table 1은 합금 촉매가 어떻게 활성이 달라지는 지를 다루고 있다. 그것은 두 가지 다른 금속촉매가 합금되었을 때, d-band center의 변화가 어떻게 일어나는 지를 전체적으로 살펴볼 수 있다. 이 database는 두 개의 다른 금속 합금 촉매에서, 금속의 d-band center의 변화를 한눈에

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

Table 1. Shifts in d-band centers of surface impurities (A) and overlayers (B) relative to the clean metal values (bold). The surfaces considered are the closest packed and the overlayer structures are pseudomorphic. All values are in eV and the elemental d-band centers are relative to the Fermi level. (Adapted from References 7, 8, 9)

	Fe	Co	Ni	Cu	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au
						A					
Fe	−0.92	−0.05	−0.20	−0.13	−0.29	−0.54	−1.24	−0.83	−0.36	−1.09	−1.42
Co	0.01	−1.17	−0.28	−0.16	−0.24	−0.58	−1.37	−0.91	−0.36	−1.19	−1.56
Ni	0.09	0.19	−1.29	0.19	−0.14	−0.31	−0.97	−0.53	−0.14	−0.80	−1.13
Cu	0.56	0.60	0.27	−2.67	0.58	0.32	−0.64	−0.70	0.58	−0.33	−1.09
Ru	0.21	0.26	0.01	0.12	−1.41	−0.17	−0.82	−0.27	0.02	−0.62	−0.84
Rh	0.24	0.34	0.16	0.44	0.04	−1.73	−0.54	0.07	0.17	−0.35	−0.49
Pd	0.37	0.54	0.50	0.94	0.24	0.36	−1.83	0.59	0.53	0.19	0.17
Ag	0.72	0.84	0.67	0.47	0.84	0.86	0.14	−4.30	1.14	0.50	−0.15
Ir	0.21	0.27	0.05	0.21	0.09	−0.15	−0.73	−0.13	−2.11	−0.56	−0.74
Pt	0.33	0.48	0.40	0.72	0.14	0.23	−0.17	0.44	0.38	−2.25	−0.05
Au	0.63	0.77	0.63	0.55	0.70	0.75	0.17	0.21	0.98	0.46	−3.56
						B					
Fe	−0.92	0.14	−0.04	−0.05	−0.73	−0.72	−1.32	−1.25	−0.95	−1.48	−2.19
Co	−0.01	−1.17	−0.20	−0.06	−0.70	−0.95	−1.65	−1.36	−1.09	−1.89	−2.39
Ni	0.96	0.11	−1.29	0.12	−0.63	−0.74	−1.32	−1.14	−0.86	−1.53	−2.10
Cu	0.25	0.38	0.18	−2.67	−0.22	−0.27	−1.04	−1.21	−0.32	−1.15	−1.96
Ru	0.30	0.37	0.29	0.30	−1.41	−0.12	−0.47	−0.40	−0.13	−0.61	−0.86
Rh	0.31	0.41	0.34	0.22	0.03	−1.73	−0.39	−0.08	0.03	−0.45	−0.57
Pd	0.36	0.54	0.54	0.80	−0.11	0.25	−1.83	0.15	0.31	0.04	−0.14
Ag	0.55	0.74	0.68	0.62	0.50	0.67	0.27	−4.30	0.80	0.37	−0.21
Ir	0.33	0.40	0.33	0.56	−0.01	−0.03	−0.42	0.09	−2.11	−0.49	−0.59
Pt	0.35	0.53	0.54	0.78	0.12	−0.24	0.02	0.19	0.29	−2.25	−0.08
Au	0.53	0.74	0.71	0.70	0.47	0.67	0.35	0.12	0.79	0.43	−3.56

예측할 수 있다. 여기에 제시된 합금 촉매들은 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt와 같은 연료전지 촉매 반응에서 아주 중요한 금속들로 결합되어져 있다. 이 database는 금속 표면의 electronic structures 변화에 대한 방법을 제시할 수 있는 idea를 제공한다.

Table 2는 segregation 현상에 관한 것이다. 어떤 금속에서 다른 금속의 표면에서 segregation이 발생했을 때, 일어나는 경향성은 합금 표면 조성을 잘 조절하여 얻을 수 있다. 이종 전이금속에 대해서 계산되어진 segregation energy는 Table 2에 잘 정리되어져 있다. 이종 합금 촉매에 대한 segregation 현상을 생각해보면, 합금되어진 금속들의 원자 지름이 유사하면서, 훨씬 더 낮은 sublimation의 heat을 가진 금속의 경우 segregation되는 경향이 크다.[18] 또한 유사한 sublimation의 heat을 가진 합금 금속의 경우, 작은 원자 지름을 가진 금속이 segregation되는 경향이 크다.[19] 그리고 Wigner-Seitz 지름이 훨씬 더 큰 금속이 segregation되는 경향이 크다.[20] 여기서 Wigner-Seitz 지름이란 입자당 부피로써 같은 부피의 sphere 지름으로 정의된다. 사실, 표면 segregation의 driving-force는 segregation되어진 합금의 표면 에너지의 감소라 할 수 있다.[21] 표면 조성과 촉매활성과의 관계를 좀 더 쉽게 이해하기 위해서는, 이종 금속이 합금되었을 때, 어떤 금속이 더 많이 segregation이 일어나는 지를 결정하는 것이 중요하다. 결론적으로, Nørskov는 d-band center나 segregation 현상과 같은 이론적 database가 실제 실험적으로 연구하기위해 관심을 가질 수 있는 금속촉매를 선택하는 데 도움을 준다고 제안했다. 그러므로 이런 database들은 새롭고 활성이 뛰어난 이종 합금 촉매를 예측하기위해서, 이론적 도구로서 사용될 수 있는 것이다.

실제 연료전지 촉매에서 촉매 활성의 변화를 electronic effect나 geometric effect의 용어로 설명하는 것은 이론적으로 쉽게 접근할 수 있기 때문에 중요하다.[22] 정리해보면, 이론적인 electronic effect model에서 중요한 key point는 반응물과 생성물의 분자 orbital과 촉매 표면의 활성화자리의 d-band사이의 상호작용이고, 합금 촉매의 electronic structure는 합금화함으로써 달라지고, 흡착되어진 종의 결합 세기와 그것들의 촉매 활성화도도 변한다. 또한 geometric effect 또는 ensemble effect는 촉매 활성이 유리하게 일어나기 위해서는 하나 이상의 원자들 필요로 할 것이고, 활성이 높은 활성화 자리를 생성하기 위해서는 원자들 사이

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

Table 2. Compilation of calculated segregation energies on the closest packed surface of all binary combinations of transition metals. S1, S2, S3: moderate, strong and very strong segregation, respectively; A1, A2, A3: moderate, strong and very strong anti-segregation, respectively; n: no segregation. (Adapted from References 7, 8, 9)

	Fe	Co	Ni	Cu	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au
						A					
Fe	−0.92	−0.05	−0.20	−0.13	−0.29	−0.54	−1.24	−0.83	−0.36	−1.09	−1.42
Co	0.01	−1.17	−0.28	−0.16	−0.24	−0.58	−1.37	−0.91	−0.36	−1.19	−1.56
Ni	0.09	0.19	−1.29	0.19	−0.14	−0.31	−0.97	−0.53	−0.14	−0.80	−1.13
Cu	0.56	0.60	0.27	−2.67	0.58	0.32	−0.64	−0.70	0.58	−0.33	−1.09
Ru	0.21	0.26	0.01	0.12	−1.41	−0.17	−0.82	−0.27	0.02	−0.62	−0.84
Rh	0.24	0.34	0.16	0.44	0.04	−1.73	−0.54	0.07	0.17	−0.35	−0.49
Pd	0.37	0.54	0.50	0.94	0.24	0.36	−1.83	0.59	0.53	0.19	0.17
Ag	0.72	0.84	0.67	0.47	0.84	0.86	0.14	−4.30	1.14	0.50	−0.15
Ir	0.21	0.27	0.05	0.21	0.09	−0.15	−0.73	−0.13	−2.11	−0.56	−0.74
Pt	0.33	0.48	0.40	0.72	0.14	0.23	−0.17	−0.44	0.38	−2.25	−0.05
Au	0.63	0.77	0.63	0.55	0.70	0.75	0.17	0.21	0.98	0.46	−3.56
						B					
Fe	−0.92	0.14	−0.04	−0.05	−0.73	−0.72	−1.32	−1.25	−0.95	−1.48	−2.19
Co	−0.01	−1.17	−0.20	−0.06	−0.70	−0.95	−1.65	−1.36	−1.09	−1.89	−2.39
Ni	0.96	0.11	−1.29	0.12	−0.63	−0.74	−1.32	−1.14	−0.86	−1.53	−2.10
Cu	0.25	0.38	0.18	−2.67	−0.22	−0.27	−1.04	−1.21	−0.32	−1.15	−1.96
Ru	0.30	0.37	0.29	0.30	−1.41	−0.12	−0.47	−0.40	−0.13	−0.61	−0.86
Rh	0.31	0.41	0.34	0.22	0.03	−1.73	−0.39	−0.08	0.03	−0.45	−0.57
Pd	0.36	0.54	0.54	0.80	−0.11	0.25	−1.83	0.15	0.31	0.04	−0.14
Ag	0.55	0.74	0.68	0.62	0.50	0.37	0.27	−4.30	0.80	0.37	−0.21
Ir	0.33	0.40	0.33	0.56	−0.01	−0.03	−0.42	−0.09	−2.11	−0.49	−0.59
Pt	0.35	0.53	0.54	0.78	0.12	0.24	0.02	0.19	0.29	−2.25	−0.08
Au	0.53	0.74	0.71	0.70	0.47	0.67	0.35	0.12	0.79	0.43	−3.56

의 특별한 arrangement가 필요할지도 모른다. 이에 본 고에서 제시한 이론들은 아직까지는 해결해야할 많은 문제가 남겨져 있다고 하겠다.

3. 이론적 접근을 통한 연료극 전극 설계

고분자 연료전지의 연료극에서는 백금 촉매 표면에서 수소 산화 반응 (HOR)일 일어난다고 알려져 있다. 수소산화반응과 수소 발생 반응 (HER)은 전기화학 반응 시스템에서 지금까지 가장 많이 연구되어져 왔고, 연료전지의 발전을 위해서 아주 중요한 연구이다.[23] 이 프로세스의 메커니즘은 아주 잘 알려져 있으며, 3단계 과정에 의해서 설명되어진다.[24] 즉, Tafel 과정, Volmer 과정, Heyroysky 과정이 있다. Tafel 과정은 촉매 표면에서 반응물이 recombination 반응이 일어나고, Volmer 과정은 charge transfer 반응이 일어나고, Heyroysky 과정은 ion-plus-atom 반응이 일어난다. 이 전체적인 반응은 다음과 같이 5 단계로 세분화 하여 나타낼 수 있다.

(1) 기체 확산을 통해 백금 전극으로 수소 분자가 전달되는 단계.

(2) 전기적 이중층 (electrical double-layer)을 통해서 전극 표면으로 전해질에 있는 수소 분자가 흡착하는 단계.

(3) 백금 표면에서 수소가 해리 흡착하는 단계 (Tafel 단계).

$$Pt - Pt + H_2 \rightarrow Pt - H + Pt - H \quad (1)$$

(4) 전극에 전자를 주고 수소 원자는 hydronium ion으로 용액에 이온화 되고, 백금 표면에서 해리되는 단계 (Volmer 단계).

$$Pt - H + H_2O \rightarrow Pt + H_3O^+ + e^- \quad (2)$$

또는 수소 분자가 직접적으로 반응하는 단계 (Heyroysky 단계).

$$Pt + H_2 + H_2O \rightarrow Pt - H + H_3O^+ + e^- \quad (3)$$

(5) 전극 계면에서 hydronium ion이 전해질 용액상태로 전달되는 단계.

$$H_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 2e^- \quad (4)$$

전극 재료로 예로 제시된 백금의 선택은 단지 대표적으로 잘 알려진 재료이기 때문에 사용하였다. 반응 단계의 원리는 다른 귀금속 전극 표면에서도 잘 알려져

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

있지만, 전기화학적 포텐셜의 다른 상황 하에서는 가능하다.[25] 다른 전극 재료와 전해질에서, 반응 속도는 아주 다를지 모른다. 즉, 그 메커니즘은 Tafel/Volmer 반응 단계이거나 Heyroysky/Vomer 반응 단계에 의해서 주도적으로 일어날지 모른다. 모든 반응은 반응속도가 매우 작으면, 비가역적으로 일어나거나, 반응속도가 Nernst equation을 따르면서 충분히 크면 가역적으로 일어난다고 할 수 있다. Tafel 반응이 반응결정단계인 Tafel/Volmer 메커니즘은 일반적으로 강한 산성 전해질에서 백금 전극의 수소산화반응으로 제안되어져왔고, 이 반응은 가역적인 반응으로 받아들여지고 있다. 그 kinetic equation은 다음과 같다.[26]

$$E = E_1 - 2.303\frac{Rt}{nF}log\frac{(i_L^C)^2(i_L^B - i)}{(i_L^B)(i - i_L^C)^2} \quad (5)$$

여기서 i_L^C과 i_L^a은 각각 cathodic 제한 전류와 anodic 제한 전류를 말한다. 강한 산성 용액의 경우 ($|i^C_L| >> i$), 위식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E = E_1 - 2.303\frac{Rt}{nF}log\frac{(i_L^B - i)}{(i_L^B)} \quad (6)$$

여기에서 E_1은 평형 포텐셜이고,

$$E_0 = E_0 - 2.303\frac{Rt}{nF}log\frac{(C_B^\infty)}{(C_O^\infty)^2} \quad (7)$$

여기에서 C_R^∞과 C_O^∞는 각각 수소 분자와 hydronium ion의 평형 농도를 말한다.

위의 메커니즘을 바탕으로 최근에 DFT를 기초로 한 촉매의 d-band 구조와 촉매 활성과의 관계를 설명하는 연구가 진행 중이다.[27] Mavrikakis는 이종 합금촉매 표면의 electronic structure를 변화시켜 수소와 관련이 있는 반응들의 거동을 연구하였다.[28] 그는 segregation effect 때문에 표면에 많이 분포한 금속과 적게 분포하는 금속들은 서로 subsurface alloy가 형성이 되고, 이것은 bulk alloy이와 다른 특성을 보인다고 설명하고 있다. Mavrikakis는 수소 산화 반응의 반응 결정단계가 Tafel 단계, 즉 촉매 표면에 수소 분자가 흡착하는 단계로 보았고, 촉매-수소의 결합의 세기에 비례해서 수소 산화 반응의 활성이 커진다고 생각했다.[29] Fig. 5는 순수촉매 또는 segregation effect에 의해서 형성된 합금 촉매와 수소와의 결합에너지와 d-band center와 관계를 나타낸 것이다. Fig. 6은 수소 결합 에너지와 수소 분자 해리 전이 상태 에너지를 나타낸 그림이다. 즉, 전이 상태 에너지가 낮을수록 수소를 해리 시키는 활성화 에너지가 낮아진다는 것을 말한다. Fig. 5와 6에서 알 수 있듯이 d-band center가 낮아질수록 수소 결합 에너지가 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 d-band center가 낮아질수록 수소 산화 반응에 유리하다는 것을 말한다. 또한 Fig. 6에서 Ta/Pt는 수소 결합에너지가 Au보다 낮지만, 수소 활성화 능력은 크다고 할 수 있는데, 이처럼 특이한 현상을 DFT 계산으로 예측할 수 있는 장점이 있다. 하지만, d-band

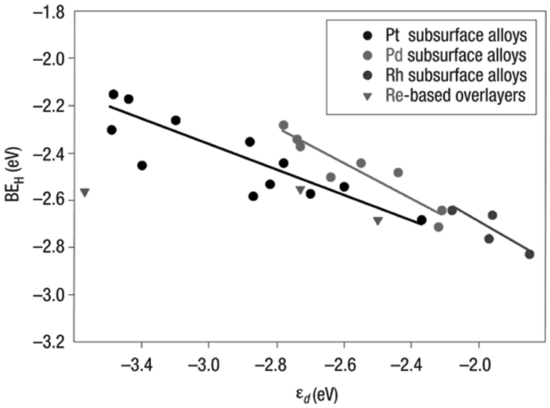

Fig. 5. Correlation of the binding energy of atomic hydrogen (BE_H), with properties of the clean near-surface alloys (NSA) surfaces (Reproduced from reference 28.).

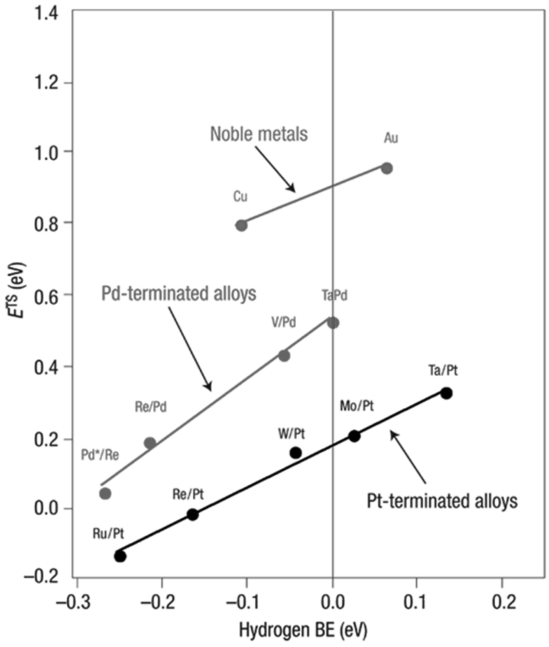

Fig. 6. Transition-state (E^{TS}) energy versus hydrogen binding energy for H_2 dissociation on pure noble metals and NSAs (Reproduced from reference 28.).

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

center 위치가 너무 높으면, 수소 산화 반응 전류 밀도가 오히려 감소를 하는 데, 그 이유는 Volmer 단계가 반응 결정 단계로 전환이 되기 때문이라고 예상할 수 있다. 최근에 Yoo는 d-band center와 밀접한 관련이 있는 d-band vacancy와 수소 산환 활성과의 관계를 보고하였다.[30] Pd/Pt alloy 조성비를 다양하게 하였고, d-band vacancy를 측정하여 촉매활성을 측정하였고, 이 논문은 실제 실험을 통한 이론적 접근 했다는 데에 의미가 있다고 할 수 있겠다. Yoo는 고성능 연료전지 촉매 개발을 위한 연구를 진행하던 중 특히 백금-팔라듐 합금 촉매를 사용하면, 수소 산화 반응이 높아진다는 결과에 주목하였다. 하지만, 이에 대한 정확한 원인 규명을 할 방법을 찾지 못했는데 그 이유는 발표되어 있는 이론적 배경지식과

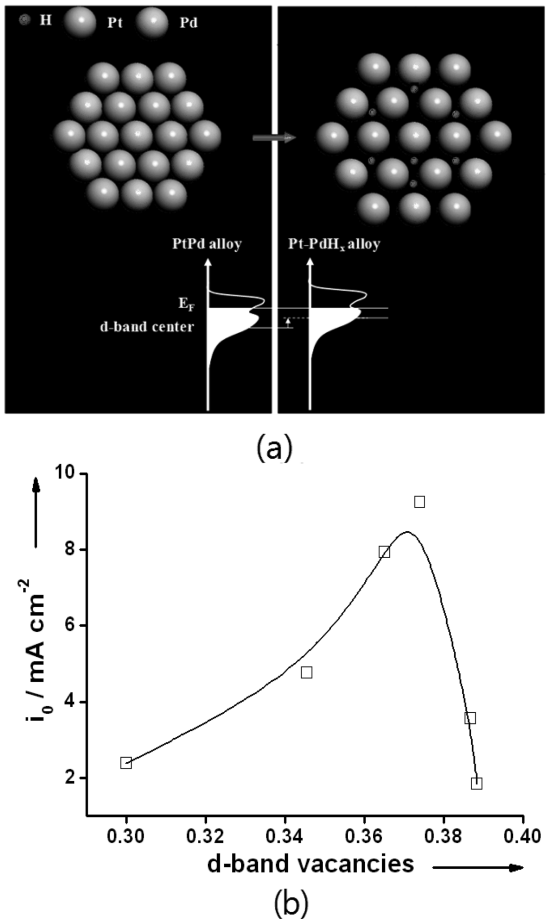

Fig. 7. (a) Schematic explanation of the Pt-PdH$_x$ alloying effect on the d-band state of Pt. (b) Correlation between exchange current density and d-band vacancies from the *in-situ* XANES data measured after hydrogen charging (Reproduced from reference 30.).

실제 실험 결과가 서로 상반된 결론을 보였기 때문이다. 즉, 이론적으로는 백금-팔라듐 합금촉매는 팔라듐에 의해 백금의 d-band 전자구조의 중심이 낮아지고, 이로 인해 백금과의 수소 결합에너지가 낮아져서, 수소산화반응이 낮아져야 했다. Yoo는 싱크로트론 X-ray에 *in-situ* 장비로 분석하여 백금-팔라듐 합금 촉매의 수소 산화 반응 시 팔라듐의 자발적 수소 흡수 현상이 관찰되는 현상을 발견하였고, 이 현상이 모든 문제의 원인임을 알아내었다. 이 자발적 수소 흡수 현상으로 팔라듐과 합금된 백금이 수소 산화 반응에 훨씬 더 유리하게 반응이 일어난다는 것을 처음으로 입증한 것이다. (Fig. 7(a)) 팔라듐이 수소를 자발적으로 흡수하였을 때 팔라듐 자체의 결정구조와 전기적 구조가 완전히 새롭게 바뀌는 것을 측정하였고, 이로 인해 팔라듐에 인접한 백금의 전기적 구조에 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 즉, 백금의 d-band center가 수소 산화 반응에 유리한 위로 이동하는 현상이 일어남을 관찰하였다. 또한 백금-팔라듐 합금 촉매는 적절한 조합으로 제조 되었을 경우, 백금 Fermi-level의 d-band center가 최적의 수소-촉매 결합에너지를 가진다는 것을 이번 연구에서 밝혀내었다.(Fig. 7(b)) 어떤 촉매가 어떤 특성을 가져야 수소 산화 반응에 뛰어난지를 이론적으로 그리고 실제적으로 보여준 것이다.

결론적으로 d-band center는 고분자 연료전지의 수소 산화용 촉매를 설계하는 데 꼭 필요한 요소라 할 수 있겠다.

수소 산화 반응과 함께 수소 발생 반응 (HER) 또한 DFT 계산을 통한 d-band center와 촉매 활성과의 관계에 대한 연구가 최근에 몇몇 그룹에서 진행 중이다. 수소 발생 반응에서의 반응 결정단계는 수소 산화 반응과 유사하게 Tafel 반응이라고 받아 들려지고 있다. 이것에 대한 연구는 Greeley와 Kibler가 주도적으로 하였다.[32] Fig. 8은 수소 흡착 자유 에너지 차이에 따른 수소 발생 교환전류밀도를 나타낸 그림이다. 수소 흡착 자유 에너지가 수소 발생 촉매를 결정하는 데 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있고, Fig. 9에서 볼 수 있듯이 이 수소 흡착 자유 에너지는 d-band center와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 8에서 volcano plot를 보이고, 이것은 매우 활성이 좋은 촉매는 너무 강하지도, 너무 약하지도 않은 수소 흡착 에너지를 가져한다는 것을 의미한다.

고분자 연료전지에서 연료가 천연 가스나 메탄올, 에탄올 등과 같은 연료를 정제하여 사용하여 순수한지 않은 수소일 때, CO에 대한 피독을 피하기 어렵다. CO 분자는 부분적으로 백금의 활성 자리에 강하게 흡착이 되여, 수소 흡착 자리를 막아버려서, 전체적인 연료전지의 성능을 감소시킨다. CO-tolerance 전기화학 촉매는 CO 피독 현상을 극복하기 위한 노력이 있어왔다. 일반적으로, 이 전기화학촉매들은 백금과 oxophilic element

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

(Ru, Sn, Mo, Os 등)와 결합하여 이종, 삼종 합금들을 만든 것들이다.[33] Wasmus와 그의 공동연구자들은 PtRu가 백금을 기반으로 한 이종 합금들 중 가장 뛰어난 CO 피독 현상을 회복할 수 있다는 것을 실험하였다.[34] Pt와 Ru는 Fig. 10(a)에서 보듯이 전기음성도는 거의 같고, 벌크 Wigner-Seita radii는 거의 유사하다.(Fig. 10(b)) Ru와 합금되었을 때 Pt는 강하게 segregation되어지고, 반면에 Ru는 anti-segregation된다. 그러므로 Ru 자리는 몇몇 Pt 자리와 함께 주위에 놓일 수 있다. 게다가 백금 원의 electronic structure는 주위에 있는 Ru 원자에 의해 변화된다.[35] Table 1에 다르면, 백금과 루테늄이 합금되었을 때 백금의 d-band center는 아래로 움직이고, 이것은 백금의 흡착 결합이 약해진다는 것을 의미한다. 반면에 Ru의 d-band center는 약간 위로 움직인다. 다시 말해 백금과 루테늄이 합금되었을 때, 반응물의 흡착은 백금

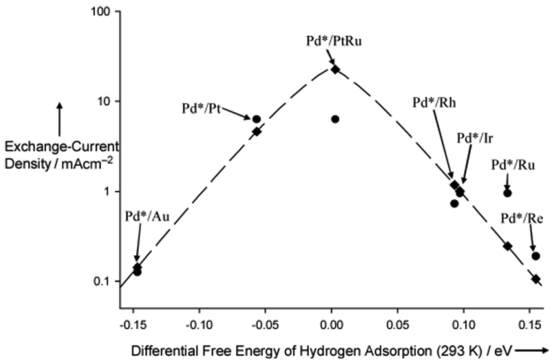

Fig. 8. Hydrogen evolution exchange-current density as a function of the theoretical differential free energy of hydrogen adsorption. The dashed line shows the functional form of the theoretical exchange-current density, as predicted by the model, and the black diamonds correspond to the predictions for specific overlayers (Reproduced from reference 32.).

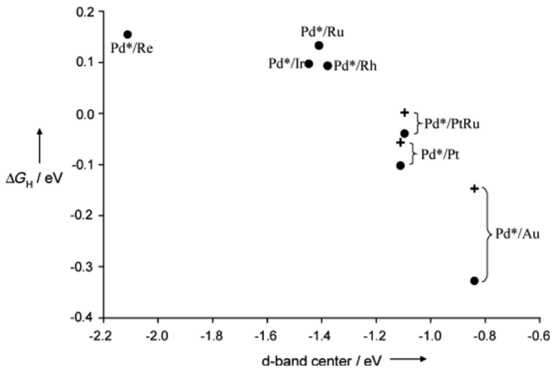

Fig. 9. Differential free energy of hydrogen adsorption as a function of the clean surface d-band center (Reproduced from reference 32.).

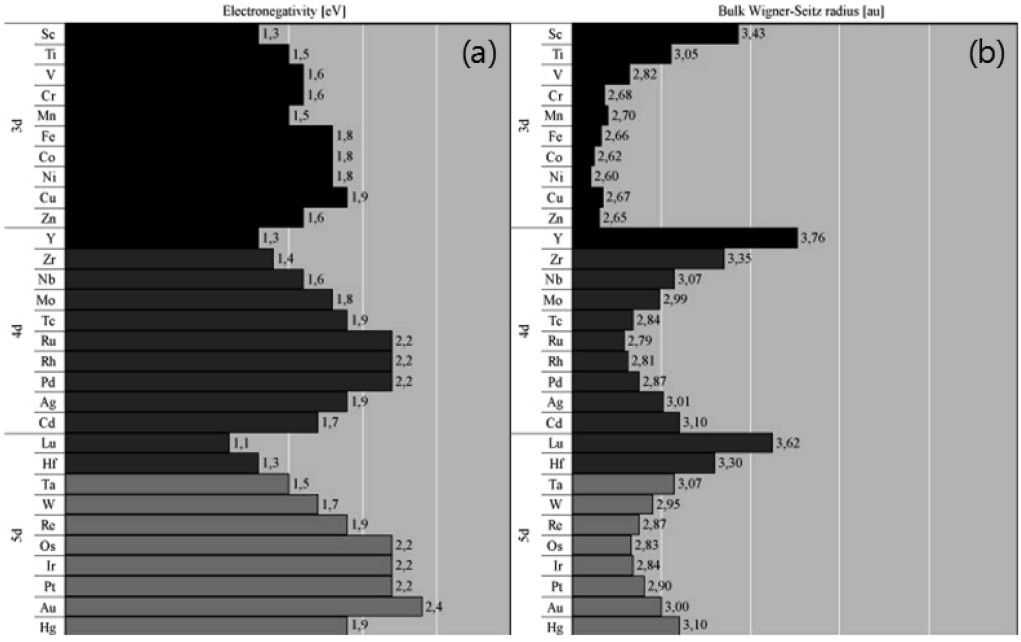

Fig. 10. (a) Electronegativity (eV) of the transition metals. (b) Bulk Wigner-Seitz radius (a.u.) of the transition metals (Adapted from References 8.).

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

자리에서는 약해지고, 루테늄 자리에서는 강해진다. 이러한 경향들은 bifunctional 메커니즘이나 electronic effect 도움으로 이해할 수 있으며, 이것으로 Pt-Ru의 증가된 활성도들을 설명할 수 있다. 이 bifunctional 메커니즘은 루테늄 표면에 OH의 흡착을 통해 CO가 CO_2로 산화되는 현상과 깊은 관련이 있다.[36] 이 방법으로, 백금에 CO와 같은 종들의 피독현상은 백금에 좀더 약하게 흡착어진 CO 종들과 루테늄의 OH 종들의 제공에 의해서 감소되어질 것이다. Antolini와 그의 공동 연구자들은 루테늄을 대체할 수 있는 원소를 연구하기 위해서 Pt_3Co, Pt_3Ni를 연구하였다.[37] Antolini는 Co와 Ni의 존재는 백금의 electronic 결합 에너지를 훨씬 더 낮추어 주고, 낮은 포텐셜에서 C-H 해리반응을 촉진시킨다고 설명하였다. 게다가 Co와 Ni는 CO 산화에 필요한 종인 OH를 제공한다고 제안하였다. Co와 Ni는 유사한 전기음성도와 Wigner-Seitz 지름을 가지고 있으며, Co와 합금되어진 Pt는 강하게 segregation되어지고, Ni은 백금을 Co보다는 약하게 segregation시킨다. Pt-Co와 Pt-Ni의 경우 모두 백금의 d-band center를 아래로 향하게 하며, 반대로 Co와 Ni의 d-band center는 위로 향하게 한다. Table 1과 Table 2를 통해서, Pt_3Co, Pt_3Ni의 electronic 표면 분석을 해보면, Pt-Ru와 비교해볼 때, Co와 Ni 표면에서 OH 흡착은 훨씬 더 약해지며, Pt-Co와 Pt-Ni에서 Pt는 Pt-Ru보다 segregation이 훨씬 더 약해지므로 표면에 노출된 Pt의 양은 적어진다. 그러므로 Pt-Ru가 Pt-Co나 Pt-Ni보다 CO 산화에 훨씬 더 높은 촉매 활성을 갖는다고 할 수 있겠다. 이와 같이 촉매 표면의 electronic effect와 segregation effect가 촉매의 d-band center를 변화시키고, 이로 인해 활성이 뛰어난 촉매를 예측할 수 있다.

4. 이론적 접근을 통한 공기극 전극 설계

백금에서의 산소 환원 반응은 압도적으로 4 전자 반응이 일어난다고 일반적으로 받아들여지고 있다.[38] 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 가상적인 타입은 초기 연구자들에 의해서 제안되어졌다. 즉, Griffith (on-top, 이중 결합),[39] Pauling (on-top, 삼중 결합),[40] bridge[41] 등이 있다. (Fig. 11)

이 세 종류의 결합 타입은 무기 화학에서 매우 잘

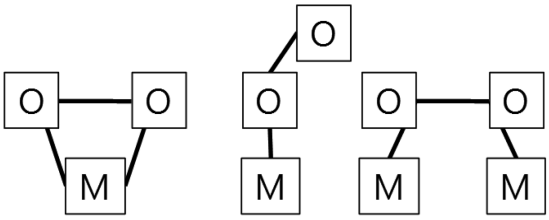

Fig. 11. Model of O_2 adsorption on electrode surface.

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 orbitals 사이의 결합 형성과 산소 분자의 π^* orbitals의 antibonding과 부분적으로 채워진 d_{xy}와 d_{yz} orbitals과 σ의 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.[41]

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, 백금 류에 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.[42] 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 조사되었다.[43] 산소 분자의 화학 흡착은 on-top에서 2-fold-bridge 자리 또는 3-fold 자리가 훨씬 더 유리하다고 밝혀내었다. 그 안정화는 백금 표면과 함께 산소 분자의 $2\sigma_u$ orbital이

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

많이 겹치기 때문이다.

Damjannovic은 산소 분자로 전자 전달이 반응 결정 단계라고 제안했다.[44] 이것은 빠른 프로톤 전달이 다음으로 수반된다.

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^- \quad (8)$$

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.[45]

최근에 Wang은 백금(111) 표면에서의 산소 환원 반응에 대한 음이온 흡착 효과와 kinetic parameter을 sulfuric acid와 perchloric acid에서 연구하였다.[46] 음이온 흡착 coverage와 관련이 있는 kinetic 방정식과 kinetic parameter를 사용하여, sulfuric acid와 perchloric acid 에서 백금(111)의 산소 환원 반응의 분극 곡선을 fitting할 수 있었다. (Fig. 12) 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.

Sidik의 이론적인 연구는 두개의 흡착 자리에서 반응 결정 단계인 처음 전하 전달을 증명하여 왔다.[47] 프로톤 전달은 반응물의 복합체가 electronic 친화도가 프로톤에 의해서 매우 크게 증가되어지고 이것은 산소 환원 반응에서 낮은 활성화 에너지를 나타내기 때문에 프로톤 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 않는 다는 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.[48]

실험적인 관점에서 볼 때, 150 ~ 300 K 범위의 온도에서 백금의 산소 분자의 해리적인 흡착에 대한 증거는 있으나, 전기화학적인 표면에서 O-O 결합의 직접적인 분리에 대한 증거는 없다. 지금까지 다양한 단결정 백금 표면에서 산소 환원 반응 속도는 $OH_{ods.}$와

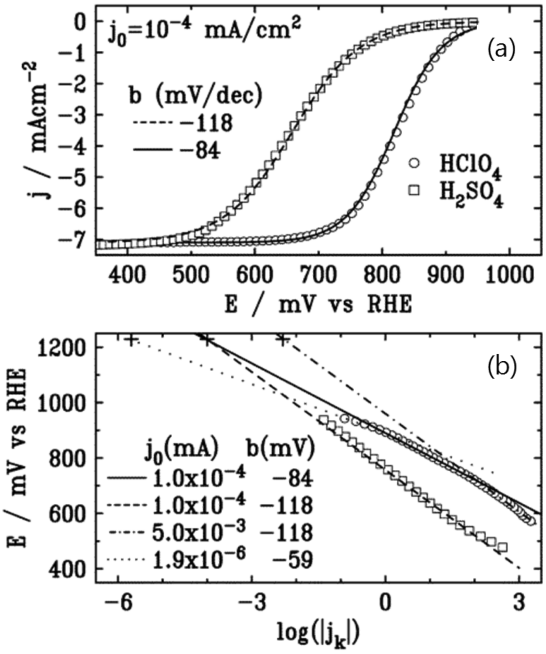

Fig. 12. (a) Rotating disk electrode polarization curves for ORR on Pt(111) at 2500 rpm with a sweep rate of 50 mV/s in oxygen saturated 0.1 M $HClO_4$ (circles) and 0.05 M H_2SO_4 (squares) solution, obtained by averaging the absolute currents in both positive and negative sweep directions. (b) The Tafel plots for the data in (a) with the straight lines corresponding to different Tafel slopes and exchange (Reproduced from reference 46.).

$O_{2ads.}$, $OOH_{ads.}$와 같은 중간체에 대한 structure sensitive 흡착에 크게 영향이 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. 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 미감성은 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.[51] 백금(100) 표면의 활성화의 감소는 hydroxyl 흡착에 대한 (100) 자리의 친화도와 관련이 있으며, 이것은 백금(100) 표면에서서 $OH_{ods.}$의 높은 coverage 때문에, 산소 분자의 흡착 자리에 대한 active center의 감소를 이끈다. Markovic은 산소 분자

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

의 환원은 hydroxyl 종들에 의해서 덮여지지 않은 표면의 부분에 $(1-\theta_{OH})$ 비례한다고 제안하였다.

산소 환원에서 O_2, H_2O, *OOH, H_2O_2, *OH와 같은 중간체를 coordinating에 대한 백금 단 원자를 사용함으로써, Anderson은 산소 환원에 대한 가장 낮은 단 원자 pathway를 다음과 같이 제안하였다.[52]

$$Pt + O_2 \rightarrow Pt–O_2 \quad (9)$$

$$Pt - O_2 + H^+(aq.) + e^-(U) \rightarrow Pt - OOH \quad (10)$$

$$Pt - OOH + H^+(aq.) + e^-(U) \rightarrow Pt - O + H_2O \quad (11)$$

$$Pt - O + H^+(aq.) + e^-(U) \rightarrow Pt - OH \quad (12)$$

$$Pt - OOH + H^+(aq.) + e^-(U) \rightarrow Pt - (OHOH) \quad (13)$$

$$Pt - (OHOH) + H^+(aq.) + e^-(U) \rightarrow Pt - OH - H_2O \quad (14)$$

$$Pt - OH + H^+(aq.) + e^-(U) \rightarrow Pt - OH_2 \quad (15)$$

Uncatalyzed 반응과 비교할 때, 백금 원자의 결합은 O_2, H_2O_2의 환원에 대한 활성화 에너지의 감소 효과를 나타낸다. *OH가 백금 원자와 결합했을 때, OH 라디칼이 H_2O로 환원되는 활성화 에너지는 증가하고, *OOH의 H_2O_2로의 환원에 필요한 활성화 에너지는 감소한다. 활성화 에너지는 포텐셜이 증가함에 따라 증가한다고 예상할 수 있다.

Nørskov는 Gibbs 자유 에너지를 기반으로 백금(111) 표면에서 산호 환원 반응의 전기화학적 프로세스의 안정적인 중간체 반응을 DFT 방법으로 계산을 하였다.[53] 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 Mukerjee는[54] 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 5 d-orbital vacancy (electronic effect)를 측정하였다.[55] 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 원자당 표면 원자의 비율은 점점 더 커지고, 그 표면의 원자의 특성은 벌크의 원자와 아주 다르기 때문에 산소 환원 반응에서 독특한 특성을 나타낸다. Kinoshita는 이에 대해서 연구를 해왔으며, 입자의 크기가 작아질수록 CO나 OH의 흡착능력이 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.[56]

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 예상한다. 이에 최근에 Adzic은 d-band center와 산소 환원 반응의 활성화에 대한 correlation을 실험하였다.[57] Fig. 13은 다양한 기판금속위에 백금 단일 층 전극에서 실험한 결과이다. 이것은 0.8 V 근처에서 Koutecký-Levich plot으로부터 얻어진

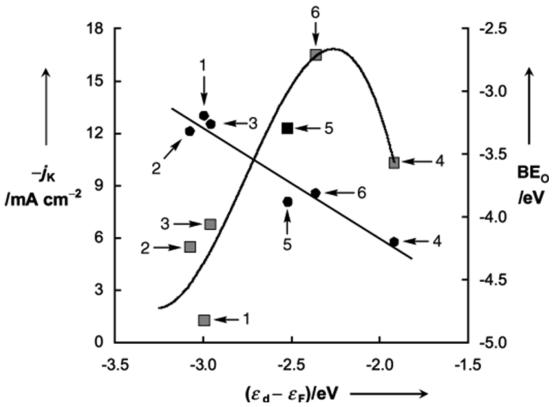

Fig. 13. Kinetic currents (j_K; square symbols) at 0.8 V for O_2 reduction on the platinum monolayers supported on different single-crystal surfaces in a 0.1 M $HClO_4$ solution and calculated binding energies of atomic oxygen (BE_O; filled circles) as functions of calculated d-band center (d-F; relative to the Fermi level) of the respective clean platinum monolayers (Reproduced from reference 57.).

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

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)이서 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 O_2, O_2H, H_2O_2와 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.

5. 결 론

본고는 Nørskov와 그 공동 연구자들이 이론적으로 이룩한 자료들을 바탕으로, 합금 촉매의 거동을 이해하려고 노력하였다. 이것은 연료전지 연료극, 공기극 촉매를 설계하는 데 이용되었으며, 이에 대한 참고 문헌의 연구 결과를 제시하였다. 촉매 표면의 electronic effect와 geometric effect는 촉매의 d-band center의 위치를 변화시키며, 촉매 활성에 큰 영향을 미치고, 촉매 설계에 없어서는 안 될 중요한 요소이다. 실제 전기화학실험결과와는 약간의 차이가 존재하는 단점은 있지만, 이론적으로 접근한 이 방법은 새로운 촉매를 선택하는 데 좋은 지침이 될 것이고, 시간과 비용을 줄여줄 것이다.

참고문헌

1. R. Wengenmayr and T. Bhrke, Renewable energy :sustainable energy concepts for the future, Wiley-VCH, Weinheim (Germany), (2008).
2. C. A. Grimes, O. K. Varghese, and S. Ranjan, Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis, Springer, New York (USA), (2008).
3. K. Kordesch and G. Simander, Fuel Cells and their Applications, VCH, Weinheim (Germany), (1996).
4. W. Vielstich, A. Lamm, and H. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, Wiley, Chichester (UK), (2003).
5. I. Fishtik, C. A. Callaghan, J. D. Fehribach, and R. Datta, 'A reaction route graph analysis of the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reactions' J. Electroanal. Chem., **576**, 57 (2005).
6. R. R. Adzic, Electrocatalysis, Wiley-VCH, New York (USA), (1998).
7. A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. L. Skriver, and J. K. Nørskov, 'Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals' J. Mol. Catal. A, **115**, 421 (1997).
8. B. Hammer and J. K. Nørskov, 'Theoretical surface science and catalysis-calculations and concepts' Adv. Catal., **45**, 71 (2000).
9. J. Greeley, J. K. Nørskov, and M. Mavrikakis, 'Electronic structure and catalysis on metal surfaces' Annu. Rev. Phys. Chem., **53**, 319 (2002).
10. F. Garin, 'Environmental catalysis' Catal. Today, **89**, 255 (2004).
11. B. C. Gates and H. Knoezinger, eds., Advances in Catalysis (Volume 45), Academic Press, San Diego (USA), (2000).
12. Y. Xu, A. V. Ruban, and M. Mavrikakis, 'Adsorption and Dissociation of O2 on PtCo and PtFe Alloys' J. Am. Chem. Soc., **126**, 4714 (2004).
13. J. A. Rodriguez and D. W. Goodman, 'The Nature of the Metal-Metal Bond in Bimetallic Surfaces' Science, **257**, 897 (1992).
14. F. Buatier de Mongeot, M. Scherer, B. Gleich, E. Kopatzki, and R. J. Behm, 'CO adsorption and oxidation on bimetallic Pt/Ru(0001) surfaces-a combined STM and TPD/TPR study' Surf. Sci., **411**, 249 (1998).
15. M. Mavrikakis, B. Hammer, and J. K. Nørskov, 'Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces' Phys. Rev. Lett., **81**, 2819 (1998).
16. Y. Gauthier, M. Schmid, S. Padovani, E. Lundgren, V. Bu, G. Kresse, J. Redinger, and P. Varga, 'Adsorption Sites and Ligand Effect for CO on an Alloy Surface: A Direct View' Phys. Rev. Lett., **87**, 036103 (2001)
17. P. Liu and J. K. Nørkov, 'Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces' Phys. Chem. Chem. Phys., **3**, 3814 (2001)
18. D. Tomnek, S. Mukherjee, V. Kumar, and K. H. Bennemann, 'Calculation of chemisorption and absorption induced surface segregation' Surf. Sci., **114**, 11 (1982).
19. S. C. Fain and J. M. McDavid, 'Work-function variation with alloy composition: Ag-Au' Phys. Rev. B, **9**, 5099 (1974).
20. H. Yamauchi, 'Surface segregation in Jellium binary solid solutions' Phys. Rev. B, **31**, 7688 (1985).
21. A. Kiejna, 'Comment on the surface segregation in alkali-metal alloys' J. Phys. Condens. Matter, **2**, 6331 (1990).
22. B. Coq and F. Figueras, 'Structure-Activity relationships in catalysis by metals: Some aspects of particle size, bimetallic and supports effects' Coord. Chem. Rev., 178-180, 1753 (1998).

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

23. A. K. N. Reddy and J. O. M. Bockris, Modern electrochemistry, Plenum Press, New York (USA), (1973)
24. I. Fishtik, C. A. Callaghan, J. D. Fehribach, and R. Datta, 'A reaction route graph analysis of the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reactions' J. Electroanal. Chem., **576**, 57 (2005).
25. K. Christmann, Electrocatalysis, Wiley-VCH, New York (USA), (1998).
26. A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical methods (Fundamentals and applications), John Wiley & Sons, (2001).
27. (a) J. A. Turner, 'A realizable renewable energy future' Science, **285**, 687 (1999) (b) L. Schlapbach and A. Zttel, 'Hydrogen-storage materials for mobile applications' Nature, **414**, 353 (2001).
28. J. Greeley and M. Mavrikakis, 'Alloy catalysts designed from first principles' Nature Mater., **3**, 810 (2004).
29. S. Dahl, C. J. H. Jacobsen, A. Logadottir, S. Bahn, L. B. Hansen, M. Bollinger, and H. Bengaard, 'Universality in heterogeneous catalysis' J. Catal., **209**, 275 (2002).
30. S. J. Yoo, H.-Y. Park, T.-Y. Jeon, I.-S. Park, Y.-H. Cho, and Y.-E. Sung, 'Promotional effect of palladium on the hydrogen oxidation reaction at a PtPd alloy electrode' Angew. Chem. Int. Ed., **47**, 9307 (2008).
31. L. A. Kibler, 'Hydrogen electrocatalysis' Chem Phys Chem, **7**, 985 (2006).
32. J. Greeley, J. K. Nørskov, L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, and D. M. Kolb, 'Hydrogen evolution over bimetallic systems: Understanding the trends' ChemPhysChem, **7**, 1032 (2006).
33. K. Wang, H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, and P. N. Ross, 'On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on Pt-Sn alloy versus Pt-Ru alloy surfaces' Electrochim. Acta, **41**, 2587 (1996).
34. S. Wasmus and A. Kver, 'Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: A selective review' J. Electroanal. Chem., **461**, 14 (1999).
35. C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, and J.-M. Lger, 'Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)' J. Power Sources, **105**, 283 (2002).
36. M. Watanabe and S. Motoo, 'Electrocatalysis by ad-atoms part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms' J. Electroanal. Chem., **60**, 267 (1975).
37. E. Antolini, J. R. C. Salgado, and E. R. Gonzalez, 'Carbon supported $Pt_{75}M_{25}$ (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells' J. Electroanal. Chem., **580**, 145 (2005).
38. A. Damjanovic, M. A. Genshaw, and J. O. M. Bockris, 'The Mechanism of Oxygen Reduction at Platinum in Alkaline Solutions with Special Reference to H_2O_2' J. Electrochem. Soc., **114**, 1107 (1967).
39. J. S. Griffith, Pro. R. Soc. London 1956, Ser.A, 23.
40. L. Pauling, 'Nature of the Iron-Oxygen Bond in Oxyhæ moglobin' Nature, **203**, 182 (1964).
41. E. Yeager, 'Recent Advances in the Science of Electrocatalysis' J. Electrochem. Soc., **128**, 160C (1981).
42. C. Puglia, A. Nilsson, B. Hernns, and O. Karis, P. Bennich, and N. Mrtensson, 'Physisorbed, chemisorbed and dissociated O_2 on Pt(111) studied by different core level spectroscopy methods' Sur. Sci., **342**, 119 (1995).
43. 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).
44. A. Damjanovic, V. Brusic, and John O'M. Bockris, 'Mechanism of oxygen reduction related to electronic structure of gold-palladium alloy' J. Phys. Chem., **71**, 2741 (1967).
45. N. M. Markovic and P. N. Ross In: Wieckowski, Editor, Interfacial Electrochemistry. Theory, Experiment and Applications, Marcel Dekker, New York (USA), (1999).
46. 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).
47. R. A. Sidik and A. B. Anderson, 'Density functional theory study of O_2 electroreduction when bonded to a Pt dual site' J. Electroanal. Chem., **528**, 69 (2002).
48. 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).
49. A. C. Luntz, J. Grimblot, and D. E. Fowler, 'Sequential precursors in dissociative chemisorption: O_2 on Pt(111)' Phys. Rev. B, **39**, 12903 (1989).
50. B. N. Grgur, N. M. Markovi, and P. N. Ross, Jr., 'Underpotential Deposition of Lead on Pt(111) in Perchloric Acid Solution' Langmuir, **13**, 6370 (1997).
51. 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).
52. 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).
53. J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, and H. Jonsson, 'Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode' J. Phys. Chem. B, **108**, 17886 (2004).
54. S. Mukerjee, 'Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis' J. Appl. Electrochem., **20**, 537 (1990)
55. 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).

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional

56. 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).
57. J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, 'Controlling the Catalytic Activity of Platinum-Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates' Angew. Chem. Int. Ed., **44**, 2132 (2005).

created with nitroPDF professional
download the free trial online at nitropdf.com/professional