

# 고분자 전해질 연료전지용 수소산화반응 촉매분야 최신 연구동향

 KIST  
Korea Institute of  
Science and Technology

한국과학기술연구원 유성중

수소 산화 반응 (hydrogen oxidation reaction (HOR))은 고분자 연료전지의 연료극 (Anode)에서 발생하며, 연료전지 성능에 큰 영향을 미치는 주요한 반응이다. 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. 최근에 미국 Los Alamos National Laboratory의 Gasteiger는 다결정 백금에서 위와 같은 메커니즘을 보고하였다. 일반적으로 수소산화 반응이 백금 표면에서 매우 빠르게 반응이 일어나지만, 천연 가스나 메탄올, 에탄올과 같은 순수하지 않은 수소 연료를 연료극에 주입했을 때 백금 연료극에 큰 문제를 일으킨다. 이 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 있는데 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<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> 등) 담지체를 사용하는 연구도 활발히 진행되고 있다.<sup>4)</sup> 하지만, 기존의 백금을 기반으로 하는 연료극 촉매 설계는 많이 시간, 노력과 비용이 제고되어야만 했고, 급속한 발전이 없었다. 이에 본고는 위 문제를 해결하기 위해 연료전지 연료극 촉매 설계의 어떻게 접근을 시도하고 있는지 살펴 보겠다.

고분자 막 연료전지의 anode에서는 백금 촉매 표면에서 수소 산화 반응 (HOR)이 일어난다고 알려져 있다. 수소산화반응과 수소발생반응 (HER)은 전기화학 반응 시스템에서 많이 연구되어져 왔고, 연료전지 발전을 위해서 아주 중요한 연구이다.<sup>1)</sup> 이 프로세스의 메커니즘은 많이 연구되어 보고되고 있지만, 아직까지는 정확한 메커니즘을 말할 수는 없다. 하지만, 가장 reasonable하게 받아지는 메커니즘은 다음과 같이 3단계 과정에 의해서 설명되어진다.<sup>2)</sup> 즉, Tafel 과정, Volmer 과정, Heyrovsky 과정이 있다. Tafel 과정은 촉매 표면에서

반응물이 recombination 반응이 일어나고, Volmer 과정은 charge transfer 반응이 일어나고, Heyrotsky 과정은 ion-plus-atom 반응이 일어난다. 이 전체적인 반응은 다음과 같이 5 단계로 세분화 하여 나타낼 수 있다.

(I) 기체 확산을 통해 백금 전극으로 수소 분자가 전달되는 단계.

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

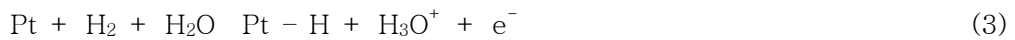
(III) Tafel 단계: 백금 표면에서 수소가 해리 흡착하는 단계.



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



또는 Heyrotsky 단계: 수소 분자가 직접적으로 반응하는 단계.



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



전극 재료로 예로 제시된 백금의 선택은 단지 대표적으로 잘 알려진 재료이기 때문에 사용하였다. 반응 단계의 원리는 다른 귀금속 전극 표면에서도 잘 알려져 있지만, 전기화학적 포텐셜의 다른 상황 하에서는 가능하다.<sup>3)</sup> 다른 전극 재료와 전해질에서, 반응 속도는 아주 다를지 모른다. 즉, 그 메커니즘은 Tafel/Volmer 반응 단계이거나 Heyrotsky/Volmer 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.<sup>4)</sup>

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

여기서  $i_L^c$  과  $i_L^a$ 은 각각 cathodic 제한 전류와 anodic 제한 전류를 말한다. 강한 산성 용액의 경우 ( $|i_L^c| \gg i$ ), 위식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

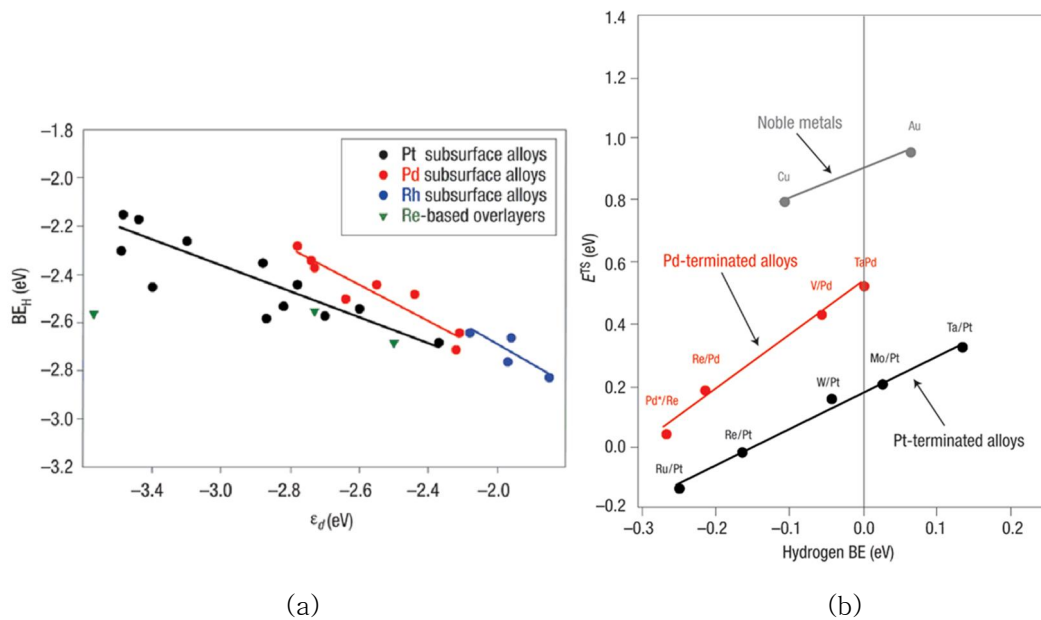
$$E = E_1 - 2.303 \frac{Rt}{nF} \log \frac{(i_L^B - i)}{(i_L^B)} \quad (6)$$

여기에서  $E_1$ 은 평형 포텐셜이고,

$$E_1 = E_0 - 2.303 \frac{Rt}{nF} \log \frac{(C_B^\infty)}{(C_O^\infty)^2} \quad (7)$$

여기에서  $C_R^\infty$  과  $C_O^\infty$  는 각각 수소 분자와 hydronium ion의 평형 농도를 말한다.

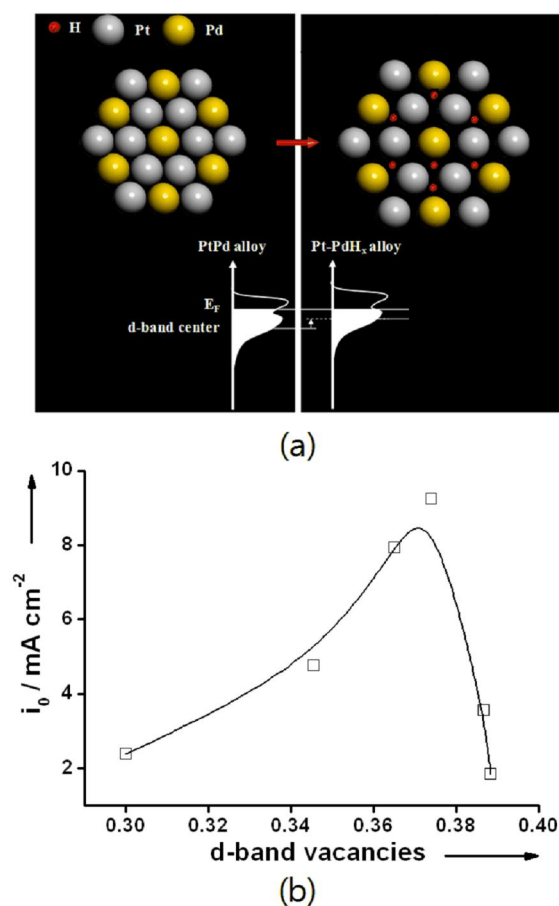
위의 메커니즘을 바탕으로 최근에 Density functional theory (DFT)를 기초로 한 촉매의 d-band 구조와 촉매 활성과의 관계를 설명하는 연구가 진행 중이다.<sup>5)</sup> Mavrikakis는 이중 합금촉매 표면의 electronic structure를 변화시켜 수소와 관련이 있는 반응들의 거동을 연구하였다.<sup>6)</sup> 그는 segregation effect 때문에 표면에 많이 분포한 금속과 적게 분포하는 금속들은 서로 subsurface alloy가 형성이 되고, 이것은 bulk alloy이와 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.<sup>7)</sup> 그림 1(a)은 순수촉매 또는 segregation effect에 의해서 형성된 합금 촉매와 수소와의 결합에너지와 d-band center와 관계를 나타낸 것이다. 그림 1(b)은 수소 결합 에너지와 수소 분자 해리 전이 상태 에너지를 나타낸 그림이다. 즉, 전이 상태 에너지가 낮을수록 수소를 해리 시키는 활성화 에너지가 낮아진다는 것을 말한다. 그림 1에서 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 그림 1(b)에서 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 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.



**Fig. 1.** (a) Correlation of the binding energy of atomic hydrogen ( $BE_H$ ), with properties of the clean near-surface alloys (NSA) surfaces. (b) Transition-state ( $E^{TS}$ ) energy versus hydrogen binding energy for  $H_2$  dissociation on pure noble metals and NSAs.

최근에 Yoo는 d-band center와 밀접한 관련이 있는 d-band vacancy와 수소 산화 활성과의 관계를 보고하였다.<sup>8)</sup> Pd/Pt alloy 조성비를 다양하게 하였고, d-band vacancy를 측정하여 촉매활성을 측정하였고, 이 논문은 실제 실험을 통한 이론적 접근했다는 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 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 원인을 알아내었다. 이 자발적 수소 흡수 현상으로 팔라듐과 합금된 백금이 수소 산화 반응에 훨씬 더 유리하게 반응이 일어난다는 것을 처음으로 입증한 것이다. (그림 2(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.(그림 2(b)) 어떤 촉매가 어떤 특성을 가져야 수소 산화 반응에 뛰어난지를 이론적으로 그리고 실제적으로 보여준 것이다.



**Fig. 2.** (a) Schematic explanation of the Pt-PdH<sub>x</sub> 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.

결론적으로 d-band center는 고분자 연료전지의 수소 산화용 촉매를 설계하는 데 꼭 필요한 요소이고, 이를 이용한 연구가 최근에 가장 활발하다고 할 수 있겠다.

#### 참고문헌

1. A. K. N. Reddy and J. O. M. Bockris, *Modern electrochemistry*, Plenum Press, New York, (1973)

2. 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).
3. K. Christmann, *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, (1998).
4. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods (Fundamentals and applications)*, John Wiley & Sons, (2001).
5. (a) J. A. Turner, 'A realizable renewable energy future' *Science*, **285**, 687 (1999) (b) L. Schlapbach and A. Züttel, 'Hydrogen-storage materials for mobile applications' *Nature*, **414**, 353 (2001).
6. J. Greeley and M. Mavrikakis, 'Alloy catalysts designed from first principles' *Nature Mater.*, **3**, 810 (2004).
7. 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).
8. 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).