

연료전지 산소환원반응 향상 위한 백금 촉매의 구조적 특성: 밀도범함수이론 연구 Fundamental Mechanisms of Platinum Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cell: Density Functional Theory Approach

강석호 · 이창미 · 임동희[†]

Seok Ho Kang · Chang-Mi Lee · Dong-Hee Lim[†]

충북대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

(Received January 26, 2016; Revised March 14, 2016; Accepted April 4, 2016)

Abstract : The overall reaction rate of fuel cell is governed by oxygen reduction reaction (ORR) in the cathode due to its slowest reaction compared to the oxidation of hydrogen in the anode. The ORR efficiency can be readily evaluated by examining the adsorption strength of atomic oxygen on the surface of catalysts (i.e., known as a descriptor) and the adsorption energy can be controlled by transforming the surface geometry of catalysts. In the current study, the effect of the surface geometry of catalysts (i.e., strain effect) on the adsorption strength of atomic oxygen on platinum catalysts was analyzed by using density functional theory (DFT). The optimized lattice constant of Pt (3.977 Å) was increased and decreased by 1% to apply tensile and compressive strain to the Pt surface. Then the oxygen adsorption strengths on the modified Pt surfaces were compared and the electron charge density of the O-adsorbed Pt surfaces was analyzed. As the interatomic distance increased, the oxygen adsorption strength became stronger and the d-band center of the Pt surface atoms was shifted toward the Fermi level, implying that anti-bonding orbitals were shifted to the conduction band from the valence band (i.e., the anti-bonding between O and Pt was less likely formed). Consequently, enhanced ORR efficiency may be expected if the surface Pt-Pt distance can be reduced by approximately 2~4% compared to the pure Pt owing to the moderately controlled oxygen binding strength for improved ORR.

Key Words : Fuel Cell, Oxygen Reduction Reaction (ORR), Platinum (Pt) Catalysts, Density Functional Theory (DFT)

요약 : 연료전지에서의 전체 반응 속도는 산화전극에서 일어나는 수소산화반응에 비해 그 반응 속도가 현저히 느린 환원전극에서의 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)에 의해 결정된다. ORR 효율성 평가를 용이하게 하는 지표(descriptor)로서 촉매 표면에서의 산소원자 흡착강도를 활용하는데, 산소흡착강도는 촉매 표면의 기하학적 구조 변형에 따른 전자구조를 변형함으로써 조절할 수 있다. 이에 본 연구에서는 백금 표면의 원자모형을 이용하여 표면의 기하학적 구조가 산소흡착강도에 미치는 영향과 그 원인을 밀도범함수이론(density functional theory, DFT) 계산을 통해 분석하였다. 먼저, 기하학적 구조를 인위적으로 변형시킨 Pt(111) 표면에서의 산소흡착반응을 밀도범함수이론 계산을 이용해 분석함으로써 기하학적 구조 변화가 산소흡착강도에 미치는 영향(strain effect)을 확인하였다. 최적화된 Pt 격자상수(3.977 Å)에 ±1% 간격의 변화율을 적용하고 각 변화율마다의 산소흡착강도를 계산하였는데, Pt-Pt 원자 간 거리가 멀어질수록 산소흡착강도가 강해지는 것을 확인하였다. 이는 원자 간 거리가 증가할수록 d-band center가 페르미 준위(Fermi level)쪽으로 이동하게 되며, 이로써 일부 반결합 오비탈(anti-bonding orbitals)에 전자가 채워지지 않기 때문에 전체적으로 반결합 오비탈이 형성될 가능성이 적어지기 때문이다. 결과적으로, 순수한 백금이 가진 격자상수(3.9771 Å) 보다 약 2~4% 작은 백금 표면 격자크기를 가질 수 있도록 유도할 수 있다면 산소흡착강도가 적절히 약하게 조절될 수 있으며, 이는 순수한 백금보다 더 향상된 ORR 성능을 가진 촉매물질 개발 연구를 위한 기초자료로서 활용할 수 있을 것이다.

주제어 : 연료전지, 산소환원반응, 백금 촉매, 밀도범함수이론

1. 서론

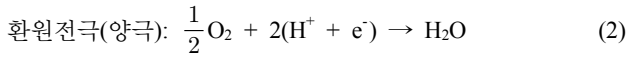
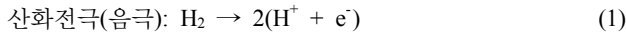
산업화 이후 에너지 수요는 꾸준히 증가해왔고 소비되는 에너지의 상당부분이 화석연료에 의존해왔다. 지난 40여 년간 세계 1차 에너지 총 소비량(Total Primary Energy Supply, TPES)은 1971년 55억 TOE에서 2011년 131억 TOE로 2배 이상 증가했다. 세계 전력 생산량은 1971년 5,245.8 TWh (Tera watt hours)에서 2011년 22,125.8 TWh으로 연평균 3.7% 증가하였는데, 이 중 화석연료에 의한 비중은 1971년 74%에서 2011년 68%으로 소폭 감소했지만 여전히 화석연료에 대한 의존도가 높은 것을 알 수 있다.¹⁾ 화석연료에 의

존한 에너지 생산은 크게 두 가지 문제를 내포한다. 첫째는 점차 원유의 수요량 확보가 어려워진다는 것이며, 둘째는 지구온난화를 촉진한다는 것이다. 이 두 가지 문제점은 인류의 지속적인 발전을 위해서는 반드시 해결해야 할 과제이며, 문제 해결을 위해서는 지속적이면서도 공해 발생이 적은 대체 에너지의 개발이 필수적이다.

연료전지 기술은 에너지 생산 효율이 높고, 공해가 거의 없어 친환경 차세대 에너지원으로 주목 받아왔다.²⁾ 연료전지 기술은 수소 연료가 전기화학반응을 거쳐 물로 전환될 때 에너지가 발생하는 것을 근간으로 한다. 연료전지의 원리는 다음과 같다. 산화전극(연료극)에 주입된 수소가 수소

[†] Corresponding author E-mail: limkr@cbnu.ac.kr Tel: 043-261-2467 Fax: 043-264-2465

이온(H^+)과 전자(e^-)로 분리되고 환원전극(공기극)에서 주입된 공기로부터 산소이온과 전자가 분리된다. 이때 분리된 전자의 이동으로 전기가 발생하게 되고 수소와 산소가 만나 물이 생성되면서 열을 발생시킨다(식 (1), (2)).^{3,4)} 전기 발생 효율은 30~40%, 열효율은 40% 이상으로 총 70~80%의 높은 효율을 갖는다.



반응 과정 중에 에너지 벽이 존재하기 때문에 반응 효율을 높이기 위해서 촉매가 필요하며, 주로 백금 촉매를 사용하고 있다. 백금 촉매는 그간의 많은 연구를 통해 그 촉매 효과의 우수성이 입증되었지만, 비싼 가격으로 인해 상용화가 되기엔 아직 어려움이 있다. 때문에 연료전지가 상용화되기 위해서는 백금 촉매만큼 성능이 우수하면서도 가격이 저렴한 촉매의 개발이 필요하다.^{5,6)} 이를 위해서는 먼저 연료전지의 전기화학반응과 촉매의 구조적 특성에 대한 이해가 선행되어야 한다.

연료전지의 반응 효율은 환원전극에서 일어나는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)이 얼마나 잘 일어나는가에 달렸다. 그 이유는 산화전극에서의 수소산화반응에 비해 그 반응 속도가 상대적으로 매우 느리기 때문에 연료전지의 전체반응속도 결정단계로 작용하기 때문이다. ORR의 속도가 느린 주요 원인은 ORR이 여러 단계의 반응을 거치면서 진행되는데 그 중에 에너지 벽이 높은 단계가 존재하기 때문이다. 그리고 그 에너지 벽은 ORR 단계 중 산소 흡착 단계에서 산소가 얼마나 강하게 흡착되는지에 따라 달라지므로, 산소흡착강도가 ORR의 효율 결정하는 중요한 변수로 작용하게 된다.⁷⁾

앞서 언급 했듯이 단일 물질로 가장 우수한 촉매 물질은 백금으로 알려져 있는데⁸⁾ ORR 성능 향상을 위해 새로운 촉매가 가져야 할 특성은 백금보다 산소흡착강도가 약 0.2~0.4 eV 약할 수 있도록 유도하는 것인데,^{9,10)} 이는 ORR의 중간 생성물인 산소원자가 다른 중간생성물로의 전환이 용이하게 될 수 있도록 돕기 때문이다. 산소흡착강도는 촉매의 기하학적 구조에 따라서 달라지는데, 특히 원자 간 간격을 늘리거나 좁힘으로써 산소흡착강도를 조절할 수 있다.¹¹⁾ 그러므로 ORR의 성능을 향상시킬 수 있는 최적의 산소흡착강도를 찾고, 그러한 산소흡착반응이 일어나도록 촉매 구조를 최적화한다면 연료전지의 효율을 높이는 데 기여할 수 있다.

이에 본 연구에서는 신소재 개발 연구에 있어 금속표면의 전자기적 특성 및 촉매 활성도 분석에 광범위 하게 적용되는 밀도범함수이론(density functional theory, DFT)을 활용하여 백금 촉매에서의 산소흡착반응을 분석함으로써 촉매의 기하학적 구조와 산소흡착강도간의 상관관계를 직접 확인하고, 나아가 그 상관관계의 원인을 알기 위해 기하학적 구조 변화에 따른 전자밀도 분포 및 변화를 분석했다.

2. 이론적 계산 방법

2.1. 밀도범함수이론(Density function theory, DFT) 배경

밀도범함수이론(DFT)은 물질, 분자 내부에 전자가 들어 있는 모양과 그 에너지를 양자역학으로 계산하기 위한 슈뢰딩거 파동함수 대신 전자밀도함수를 이용한 이론이다. Kohn과 Sham¹²⁾이 제시한 밀도범함수이론의 주요한 핵심 내용은 두 가지인데, 하나는 파동함수가 상태함수인 것과 마찬가지로 그것의 제곱인 전자밀도함수 또한 시스템의 모든 정보를 가지고 있는 강력한 상태함수라는 것이다. 또 하나는 외부퍼텐셜(external potential)이 정해졌을 때 전자가 바닥상태에 있다면 그 때의 에너지가 바로 바닥상태 에너지이고, 이 값은 에너지가 최저로 낮아질 때까지 내려가서 찾을 수 있다는 것이다. 이 방법을 적용함으로써, n개 전자 시스템의 에너지를 구하기 위해 3n 좌표의 함수인 파동함수로 전자 간 에너지를 일일이 수학적으로 계산해야 한다는 시간적·기술적 한계에서 벗어나, 단지 3개의 좌표(x, y, z)인 전자 밀도의 범함수로 나타내어 계산을 획기적으로 단축하였다.

2.2. DFT 계산방법

밀도범함수이론(DFT) 계산은 Vienna ab initio simulation package (VASP)¹³⁻¹⁶⁾를 이용하여 projector-augmented wave (PAW)^{17,18)} 방법으로서 원자와 전자의 구조와 에너지를 계산하였다. 전자 교환-상관성 범함수(exchange-correlation functional)는 generalized gradient approximation (GGA)를 기반으로 한 Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) 모델 방법으로 계산되었다.¹⁹⁾ Kinetic energy cutoff는 400 eV로 설정하였고, Brillouin zone의 적분은 벌크구조와 Pt(2×2) 표면에 대해 각각 16×16×16 그리고 8×8×1 Monkhorst-Pack²⁰⁾ 방법을 사용하였다.

산소흡착에너지(E_{ads})는 식 (3)와 같은 방법으로 계산하였다.

$$E_{ads} = E_{\text{substrate+adsorbate}} - (E_{\text{substrate}} + E_{\text{adsorbate}}) \quad (3)$$

여기서, $E_{\text{substrate+adsorbate}}$ 는 백금표면에 산소가 흡착된 상태의 총에너지, $E_{\text{substrate}}$ 와 $E_{\text{adsorbate}}$ 는 각각 백금 표면과 흡착물(산소)의 총에너지이다. 흡착에너지는 그 값이 큰 음수(-)일수록 발열반응으로서 안정적인 결합 상태를 의미하며, 이는 산소흡착에너지의 음의 값이 클수록 산소흡착강도가 강하다고 할 수 있다.

백금 촉매의 표면의 종류는 밀리지수(Miller index)²¹⁾에 따라 대표적으로 (100), (110), (111) 3종류로 나눌 수 있는데, 이 중 (111) 표면은 원자 간 거리가 가장 조밀한 구조로서 열역학적으로 가장 안정된 상태이므로 백금 촉매 표면 모형을 Pt(111) 표면으로 결정하였다. 또한 흡착물의 크기를 고려하여 Pt(111) 표면을 (2×2)로 확장하였고 표면구조의 Z

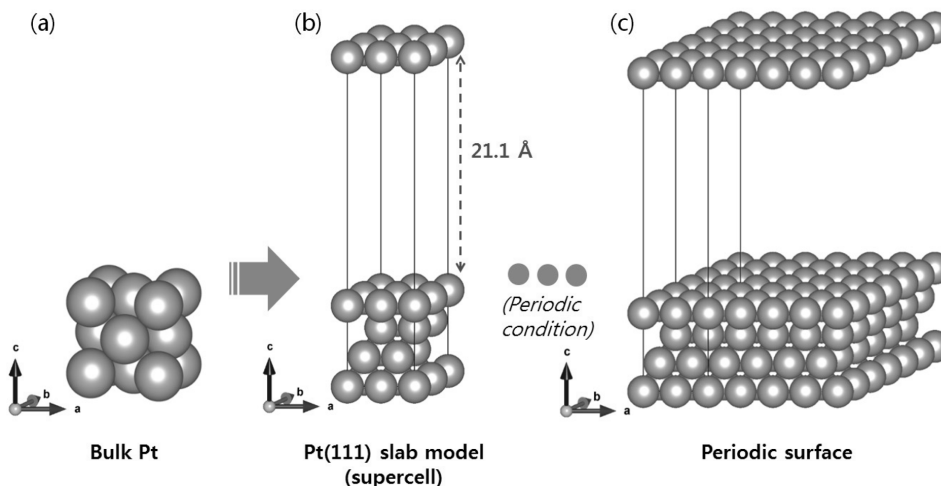


Fig. 1. (a) Face centered cubic (FCC) structure of bulk Pt. (b) Pt(2×2) slab model for Pt(111) surface. (c) Periodic image of the Pt(2×2) supercell.

축으로 21.1 Å의 진공공간을 두었다. Fig. 1은 백금 촉매의 벌크구조, Pt(2×2) 표면구조 그리고 Pt(2×2) supercell이 주기적으로 반복되는 모형을 보여주고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 벌크(bulk) 및 표면(surface) 구조 최적화

밀도범함수이론 시뮬레이션을 수행하기 위해 먼저 백금의 벌크구조를 최적화 하였다. 백금의 unit cell은 4개의 백금 원자로 구성된 면심 입방 구조(face centered cubic, FCC)이다. 식 (4)의 Birch-Murnaghan 상태방정식(Birch-Munarghan equation of state)을 통하여 백금 격자상수 3.9771 Å을 결정하였다. 이는 실험을 통해 측정된 값(3.9242 Å)과의 오차가 1.3%에 불과하며, 기존 연구에서 DFT를 통해 계산한 값(3.9711 Å,²²⁾ 3.977 Å²³⁾과 매우 일치하다. 또한, 본 연구에서의 백금 체적탄성률은 245.6 GPa의 값을 도출하였는데, 이는 기존의 연구를 통해 알려진 백금의 체적탄성률 230 GPa과 매우 유사한 값이다. 이로써 DFT 계산 방법이 적절하게 설정되었음을 알 수 있다.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (4)$$

여기서, P는 압력(pressure), V_0 는 기준 체적(reference volume), V 는 변형된 체적(deformed volume), B_0 는 체적탄성률(Bulk modulus), 그리고 B_0' 은 B_0 를 미분한 것이다.

최적화된 벌크 구조를 바탕으로 Pt(111) 표면 모형을 결정하기 위해, Pt 층수에 따른 표면에너지를 계산하여 그 수렴정도를 평가하였다. 1층부터 8층까지 총 8개의 Pt(111) 표면을 설계한 후 각 층마다 산소흡착강도를 계산하였다. Fig. 2는 백금 표면층수에 따른 산소흡착에너지 변화와 수렴값을 보여 준다. 원자 층수가 증가할수록 실제 백금표면 모사에 더 근접할 수 있겠지만 계산 정확도의 수렴성과 효율성을 고려할 때 백금 4층 모델을 활용하는 것이 충분하다고 판단하여 이어지는 모든 계산들에 있어 백금 4층 표면으로 수행하였다.

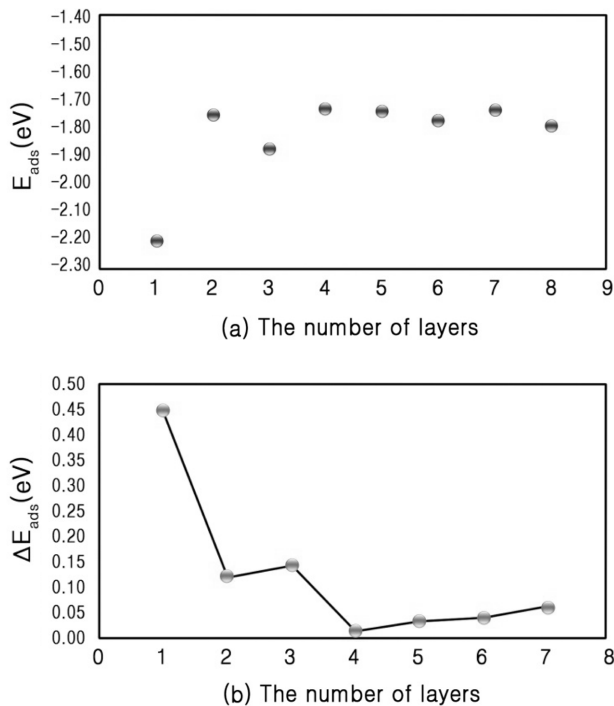


Fig. 2. (a) Adsorption energy (E_{ads}) of atomic oxygen and (b) ΔE_{ads} on Pt(111) surface depending on the number of the surface layers.

Table 1. Oxygen adsorption sites and the adsorption energies at each site

	FCC ¹⁾	HCP ²⁾	Bridge	Top
Adsorption sites				
E _{ads} (eV)	-1.74	-1.32	-1.73 ³⁾	-0.34

- 1) FCC: face centered cubic structure site
- 2) HCP: hexagonal closed-packed structure site
- 3) The optimized O location is much similar to that of the FCC site

3.2. 산소 흡착에너지

Pt(111)-(2×2) 표면에서도 산소가 어떤 흡착자리에 흡착 되는지에 따라 흡착 강도가 달라지기에 산소 원자가 흡착 될 수 있는 위치를 네 곳으로 분류하여 각각의 흡착에너지를 계산하였다. Table 1에 나타난 것처럼 FCC site에서는 가장 강하게, Top site에서 가장 약하게 흡착되는 것을 알 수 있었다. Bridge site에서의 산소흡착은 구조 최적화 과정에서 산소 원자가 FCC 쪽으로 이동하였기 때문에 FCC에서의 산소흡착에너지 값과 유사하게 나타났다. 이로써 산소 원자는 Pt(111) 표면에서 세 개의 Pt 원자로 둘러싸여 있는 FCC 위치에서 가장 강하게 흡착됨을 알 수 있었고, 이 흡착에너지 값이 산소원자의 백금표면에서 흡착될 때의 대표 흡착에너지 값이라 할 수 있다.

3.3. Pt 원자 간 거리와 산소흡착강도의 상관관계

Pt-Pt 원자 간의 거리에 따른 산소흡착강도의 변화를 알아보기 위해 최적화된 백금의 격자상수(3.9771 Å)를 기준으로(strain 0%) 격자상수 값을 -5부터 +5%까지(1% 간격으로)의 변화율을 적용하여 총 11개의 Pt 표면을 만들었고, 각각의 표면에 있어 FCC 흡착위치에서의 산소흡착에너지를 계산하였다. Fig. 3에 나타난 것처럼, 원자 간 거리가 멀어질수록 산소흡착에너지가 낮아지는 것, 즉 산소흡착강도가 강해지는 것을 확인할 수 있었다.

또한, Pt-Pt 원자 간 거리 변화에 따른 백금 표면의 전자 구조 변화를 살펴보기 위해 원자 간 거리를 -3, -1, 0, +1,

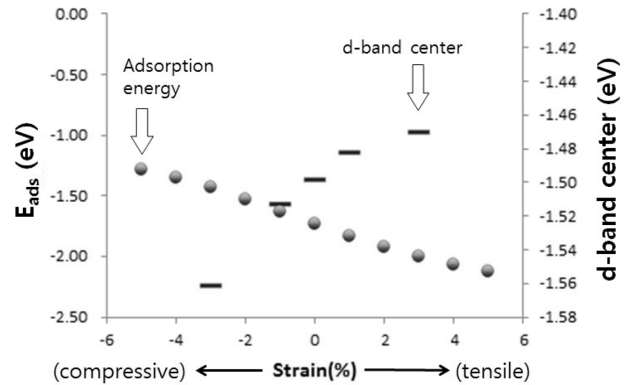


Fig. 3. Effect of Pt-Pt strain on the oxygen adsorption energy (E_{ads}) and d-band center on Pt(111).

+3% 변화시킨 표면들 각각에 대하여 상태밀도(density of state (DOS))를 계산했다. 이 때 계산 범위는 Pt 표면 최상층 원자 4개로 한정하였고, Pt 3d 오비탈에 대한 값을 정리하였다. 그 결과 Pt-Pt 원자 간 거리가 멀어질수록 d-band center의 위치가 페르미 준위(Fermi level, E_f) 쪽으로 이동하는 것을 확인하였다. 그리고 이 중 -3, 0, +3%의 변화율을 적용한 표면에 대해서는 3d 오비탈의 상태밀도(DOS) 그래프를 Fig. 4와 같이 도시하여 3d 오비탈 전자의 상태밀도(DOS)가 기하학적 구조 변화에 따라 어떻게 변하는지를 보다 시각적으로 확인하였다.

이와 같이 d-band center가 페르미 준위 쪽으로 이동한다는 것은 전자가 채워지지 않은 오비탈의 수가 많아진다는 것을 의미하며, 이는 즉 더 많은 수의 반 결합(anti-bonding) 오비탈에도 전자가 채워지지 않게 되고, 그에 따라 반 결합이 형성될 가능성이 상대적으로 적어질 것이라는 해석이 가능하다. 요약하면, Pt-Pt 원자 간 거리가 멀어질수록 반 결합이 생성될 확률이 감소하기 때문에 산소 흡착이 더욱 강하게 일어나게 된다는 결론을 내릴 수 있다.

중요한 점은, 백금 촉매가 가진 ORR 성능 보다 향상된 성능의 새로운 촉매가 가져야 할 조건은 백금보다 산소흡착 강도를 약 0.2~0.4 eV 약하게 나타낼 수 있어야 하는데,^{9,10)} 이는 ORR의 중간생성물인 산소원자가 다른 중간생성물로 전환이 용이하게 될 수 있도록 돕기 때문이다. 이러한 관점에서 Fig. 3을 살펴본다면(순수한 백금의 산소흡착에너

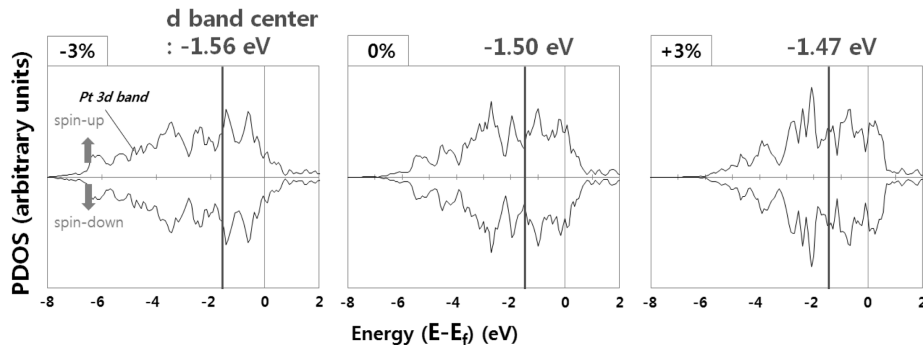


Fig. 4. d-band centers of the most top Pt 3d orbitals on Pt(111) with different strain. The Fermi energy is referenced at 0 eV.

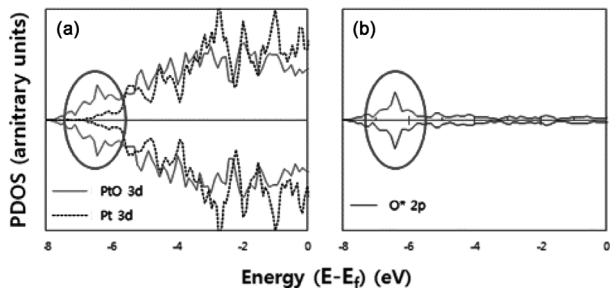


Fig. 5. Density of states of (a) Pt 3d and (b) O 2p orbitals upon O adsorption on Pt(111). PtO 3d and Pt 3d indicate Pt 3d orbital after and before O adsorption, respectively. The Fermi energy is referenced at 0 eV.

지는 -1.74 eV), 백금이 가진 격자상수(3.9771 Å) 보다 약 2~4% 작은(-2~-4% strain) 백금 표면 격자크기를 가질 수 있도록 유도할 수 있다면 순수한 백금보다 더 향상된 ORR 성능을 가진 촉매물질 개발을 기대할 수 있을 것이다. 또한 이는, 촉매 표면의 기하학적 구조(Pt-Pt 간격)와 전자 구조(d-band center)가 산소흡착강도에 영향을 미치며 산소환원 반응 촉진 연구의 설계인자로서 작용함을 입증하였고 할 수 있다.

Fig. 5는 산소 흡착 전의 백금 표면과 흡착 후의 백금 표면 그리고 흡착된 산소 원자의 상태밀도(DOS)를 비교하였다. 백금 표면에서 산소와 직접적으로 접촉·반응하는 최상층 원자 4개에 대하여 계산하였고, 백금 원자의 최 외곽 전자는 3d 오비탈에 존재하므로 계산된 상태밀도(DOS) 결과에서 3d 오비탈에 관한 값만 정리하여 그래프로 나타내었다. 마찬가지로 산소 원자의 최 외곽 전자는 2p 오비탈에 있으므로 2p 오비탈의 상태밀도(DOS) 값을 그래프로 나타내었다. Fig. 5에서 산소 흡착 전(Pt 3d)과 흡착 후(PtO 3d)를 비교해 보면, 흡착 후 -6.5 eV 부근에서 상태밀도(DOS)가 높아진 것을 알 수 있다. 또한, 흡착된 산소(O*: *표시는 흡착물임을 나타냄)를 보면 마찬가지로 -6.5 eV 부근에서의 상태밀도(DOS)가 높으며 그래프 모양이 그래프 Fig 5(a)-PtO 3d의 -6.5 eV 부근과 매우 유사함을 알 수 있는데, 이로부터 백금과 산소 원자의 결합이 약 -6.5 eV의 에너지 레벨에서 강하게 이루어져 있음을 알 수 있다.

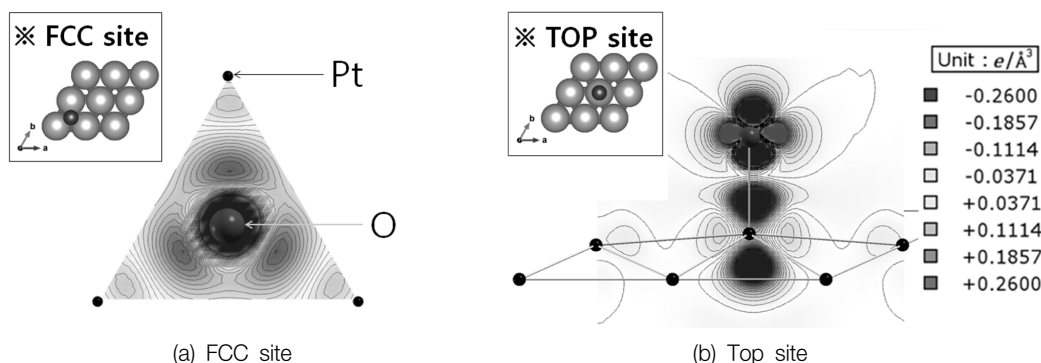


Fig. 6. Charge density difference on (a) FCC and (b) Top adsorption sites of Pt(111) upon O adsorption. Blue and red represent electron charge depletion and accumulation upon O adsorption.

3.4. 전자밀도 변화 분석

산소 흡착에 따른 전자의 이동 및 변화를 좀 더 시각적으로 확인하기 위해 산소 원자가 가장 안정하게 흡착되는 FCC site와 가장 불안정하게 흡착되는 TOP site에서의 산소 흡착에 대한 전하밀도차(Charge density difference, CDD)를 비교 분석하였다. 전하밀도차(CDD) 계산의 기본 식은 아래 식 (5)과 같다.

$$n(\vec{r}) = n(\vec{r})_{O/Pt} - n(\vec{r})_{Pt} - n(\vec{r})_O \quad (5)$$

여기서, $n(\vec{r})$ 은 \vec{r} 위치에서의 전자밀도를 의미한다. 아래 첨자 O/Pt, Pt 그리고 O는 각각 산소가 흡착된 Pt(111), clean Pt(111) 그리고 산소원자를 나타낸다.

Fig. 6은 FCC site와 TOP site에서의 산소 흡착 전·후의 전자 전하(electron charge) 변화를 나타낸 그림으로서 붉은 색은 전자가 축적된 곳, 파란색은 전자를 잃은 곳을 의미하며 전하의 변화가 클수록 색깔이 진해진다. Fig. 6에서 전자 축적이 일어난 위치는 백금보다는 산소와 가까운 쪽으로 치우쳐 있음을 알 수 있다. 이것은 전자가 상대적으로 전기음성도(산소가 3.5, 백금이 2.2 (in Pauling scale))가 큰 산소 쪽으로 이동했기 때문이다. 또한 전자의 축적은 결합(bonding)이 형성됨을 의미하는데, 두 그림을 비교해 보면 FCC에서는 산소가 근접한 3개의 백금 원자와 강한 결합을 형성했으나, TOP에서는 산소와 근접한 백금 사이의 전자 밀도가 감소하는 것으로 보아 상대적으로 약한 bonding이 형성한다는 것을 눈으로 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 기존 연구에서 밝혀진 백금 표면의 기하학적 구조가 산소흡착강도에 미치는 영향과 그 원인을 밀도범함수이론을 이용하여 분석하였다. 밀도범함수이론의 계산 결과를 기반으로 흡착에너지와 상태밀도(DOS)를 계산한 결과와 전하밀도차(CDD)를 이용하여 전자의 움직임을 분

석한 결과는 다음과 같다.

1) 백금 표면의 기하학적 구조는 Pt-Pt 원자 간 거리가 멀어질수록 산소흡착강도가 강해지는 것을 확인했다. 이러한 상관관계는 Pt-Pt 원자 간 거리가 멀어질수록 3d-band center 가 페르미 준위에 가까워짐에 의한 결과이다. d-band center 의 이러한 이동은 전자가 채워지지 않은 오비탈의 수가 증가했다는 것을 의미하고, 그에 따라 반 결합(anti-bonding) 이 형성될 가능성이 상대적으로 감소할 것이라는 해석이 가능하다.

2) 순수한 백금이 가진 격자상수(3.9771 Å) 보다 약 2~4 %^{9,10)} 작은 백금 표면 격자크기를 가질 수 있도록 유도할 수 있다면 촉매 표면의 d-band를 페르미 준위와 멀어질 수 있도록 조절할 수 있고, 이로써 ORR 중간생성물인 산소원자의 원활한 전환을 향상시킴으로써 순수한 백금보다 더 향상된 ORR 성능을 가진 촉매물질 개발을 기대할 수 있을 것이다. 이는 백금 촉매를 지지하는 담지체의 격자상수를 조절함으로써 담지체 표면에서 형성되는 백금 피막의 Pt-Pt 간격을 조절할 수 있을 것이다. 담지체 표면에 얇은 백금막을 형성하면 서로 다른 격자상수를 갖는 담지체와 백금이 상호작용하면서 백금의 격자상수가 영향 받게 된다. 이를 이용해 백금 촉매를 지지하는 담지체의 격자상수를 조절함으로써 담지체 표면에서 형성되는 백금 피막의 Pt-Pt 간격을 조절할 수 있을 것이다.

3) 백금 표면에서 산소 흡착 전과 후의 전하밀도차(charge difference density, CDD)를 비교함으로써 FCC 흡착 위치에서는 산소 원자가 근접한 3개의 백금 원자와 강한 결합을 형성했고, TOP 흡착 위치에서는 산소 원자와 근접한 백금 원자 사이의 전자 밀도가 감소하여 상대적으로 약한 결합이 이루어지는 것을 알 수 있었다.

결론적으로, 본 연구는 백금 촉매의 구조적 특성과 산소 흡착강도 간의 관계를 연구함으로써, 구조 변형을 통해 산소환원반응을 촉진시키는 방법의 기본 원리를 고찰하였다. 그리고 이 연구 결과를 새로운 촉매 물질 개발을 비롯한 연료전지 촉매를 연구하는 데에 기초 자료로 제공하고자 하였다.

Acknowledgement

이 논문은 2014년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음. 또한, 이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2015H1C1A1035673).

KSEE

References

1. Ahn, B. M., "OECD Factbook 2014," Korea Institute of S&T Evaluation and Planning(2014).
2. Srinivasan, S., Mosdale, R., Stevens, P. and Yang, C., "Fuel cells: Reaching the era of clean and efficient power generation in the twenty-first century," *Annu. Rev. Environ. Resour.*, **24**, 281~328(1999).
3. Ohayre, R. P., Cha, S. W., Colella, W. and Prinz, F. B., "Fuel Cell Fundamentals," John Wiley & Sons (Korean: Hanteemedia)(2008).
4. Behling, N. H., "Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs," Elsevier(2013).
5. He, C., Desai, S., Brown, G. and Bollepalli, S., "PEM Fuel Cell Catalysts: Cost, Performance, and Durability," *Electrochem. Soc. Interface*, Fall(2005).
6. Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B. and Wagner, F. T., "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs," *Appl. Catal. B*, **56**(1-2), 9~35(2005).
7. Greeley, J., Stephens, I. E. L., Bondarenko, A. S., Johansson, T. P., Hansen, H. A., Jaramillo, T. F., Rossmeisl, J., Chorkendorff, I. and Nørskov, J. K., "Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts," *Nat. Chem.*, **1**(7), 552~556(2009).
8. Nørskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J. R., Bligaard, T. and Jónsson, H., "Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode," *J. Phys. Chem. B*, **108**(46), 17886~17892(2004).
9. Ramaker, D. E., Korovina, A., Croze, V., Melke, J. and Roth, C., "Following ORR intermediates adsorbed on a Pt cathode catalyst during break-in of a PEM fuel cell by in operando X-ray absorption spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**(27), 13645~13653(2014).
10. Stamenkovic, V., Mun, B. S., Mayrhofer, K. J. J., Ross, P. N., Markovic, N. M., Rossmeisl, J., Greeley, J. and Nørskov, J. K., "Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**(18), 2897~2901(2006).
11. Stamenkovic, V. R., Mun, B. S., Arenz, M., Mayrhofer, K. J. J., Lucas, C. A., Wang, G., Ross, P. N. and Markovic, N. M., "Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces," *Nat. Mater.*, **6**(3), 241~247(2007).
12. Kohn, W. and Sham, L. J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, **140** (4A), A1133~A1138(1965).
13. Kresse, G. and Hafner, J., "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys. Rev. B*, **47**(1), 558~561(1993).
14. Kresse, G. and Hafner, J., "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium," *Phys. Rev. B*, **49**(20), 14251~14269(1994).
15. Kresse, G. and Furthmüller, J., "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis

- set," *Phys. Rev. B*, **54**(16), 11169~11186(1996).
16. Kresse, G. and Furthmüller, J., "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Comput. Mater. Sci.*, **6**(1), 15~50(1996).
 17. Blöchl, P. E., "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, **50**(24), 17953~17979(1994).
 18. Kresse, G. and Joubert, D., "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, **59**(3), 1758~1775(1999).
 19. Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M., "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, **77**(18), 3865~3868(1996).
 20. Monkhorst, H. J. and Pack, J. D., "Special points for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B*, **13**(12), 5188~5192(1976).
 21. Callister, W. D. and Rethwisch, D. G., "Materials Science and Engineering: An Introduction, 9th Edition," Wiley(2014).
 22. Michaelides, A. and Hu, P., "Hydrogenation of S to H₂S on Pt(111): A first-principles study," *J. Chem. Phys.*, **115**(18), 8570~8574(2001).
 23. Qi, L., Yu, J. and Li, J., "Coverage dependence and hydroperoxyl-mediated pathway of catalytic water formation on Pt(111) surface," *J. Chem. Phys.*, **125**(5), 054701(2006).