비귀금속 연료전지 촉매와 뫼스바우어 분광학

DOI: 10.3938/PhiT.28.038

우진우·주상훈

Nonprecious-Metal Fuel-Cell Catalysts and Mössbauer Spectroscopy

Jinwoo WOO and Sang Hoon JOO

Recently, iron and nitrogen codoped carbon (Fe-N/C) catalysts have emerged as the most promising nonprecious-metal catalysts for fuel-cell applications that can potentially replace expensive Pt-based catalysts. In this mini review, we highlight the role of Mössbauer spectroscopy, combined with other spectroscopic and microscopic methods, in revealing the nature of active sites in Fe-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction (ORR), which is the cathodic reaction in fuel cells. We summarize recent synthetic approaches to designing highly active Fe-N/C catalysts, in which Mössbauer spectroscopy helped to understand the active sites. We also introduce the use of in-situ Mössbauer spectroscopy for the study of electrode reactions and reaction mechanisms.

들어가는 글

지난 세기 동안 인류는 석유, 석탄, 천연가스를 비롯한 탄화수소 자원을 기반으로 에너지 문제를 해결해 왔지만, 이로 인해 지구 온난화를 비롯한 심각한 기후변화 문제를 겪고 있다. 수소를 에너지 전달체(energy carrier)로 사용하는 수소 기반 에너지 사이클에서는 태양열, 풍력과 결합하여 청정한 방법으

로 수소를 생산, 저장, 활용하여 지구 온난화를 유발하는 이산화탄소 배출을 효과적으로 줄일 수 있다. 이러한 수소 에너지의 생산과 변환 과정에서, 수소 분자의 화학적 에너지를 전기 에너지로 변환하는 장치가 연료전지(fuel cell)이다. 다양한 종류의 연료전지 중에서도, 특히 높은 에너지 변환 효율을 가지면서 수소전기차에 적용이 가능한 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte fuel cells, PEFCs)는 매우 큰 관심을 끌고 있다. 그러나 지난 수십 년간 급속한 PEFC 기술의 발전에도 불구하고, PEFC 시스템의 높은 가격이 PEFC 기술의 폭넓은 상용화를 가로막는 가장 큰 요인으로 지적되어 왔다. 특히, 공기극(환원극, cathode)에서 발생하는 산소환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)의 느린 반응 속도를 향상시키기 위해 많은 양의 백금 촉매가 사용되는데, 이는 PEFC의 가격을 높이는 주요 원인이 된다. 백금의 높은 가격으로 인해 PEFC 스택의 생산 비용 중 백금 촉매가 차지하는 비율이 40%에 달하는 상황이다. 따라서 PEFC의 본격적인 상용화를 위해서는 백금과 유사한 수준의 성능과 안정성을 보이면서도 백금보다 훨씬 저렴한 비귀금속계 촉매를 개발하는 것이 매우 시급한 과제이다.^[1,2]

비귀금속계 Fe-N/C 촉매

현재까지 보고된 여러 가지 비귀금속 촉매 중에서도, 철이 질소와 배위한 형태로 탄소 구조체(matrix) 내에 존재하는 Fe-N/C 촉매가 우수한 ORR 활성으로 인해 백금 촉매를 대체할 수 있는 가장 유망한 촉매로 간주되어 왔다.^[3,4] 금속-질소 배위가 존재하는 거대 고리 분자(macrocyclic molecule)가 ORR에 활성을 보인다는 것이 1964년 최초로 증명된 이후,^[5] Fe-N/C 촉매의 합성법을 개선하여 백금계 촉매와 유사한 수준의

저자약력

우진우 대학원생은 울산과학기술원(UNIST) 에너지 및 화학공학부에서 2016년 학사 학위를 취득한 후, 현재 같은 학부 UNIST 주상훈 교수 연구실에서 석·박사 통합과정 대학원생으로 재학하면서, 새로운 비귀금속계 연료전지 촉매 개발 연구를 수행하고 있다.(jwwoo@unist.ac.kr)

주상훈 교수는 KAIST 화학과에서 학사(1998), 석사(2000), 그리고 박사(2004) 학위 취득 후, 삼성종합기술원(2004-2007)에서 근무하였고 UC Berkeley에서 박사후 연구원을 거쳐, 2010년부터 UNIST에 교수로 재직 중이며, 에너지변환을 위한 전기화학촉매 개발 연구를 수행하고 있다.(shjoo@unist.ac.kr)

REFERENCES

- [1] S. T. Thompson *et al.*, Nat. Catal. **2**, 558 (2019).
- [2] M. K. Debe, Nature **486**, 43 (2012).
- [3] M. Lefèvre *et al.*, Science **324**, 71 (2009).
- [4] G. Wu *et al.*, Science **332**, 443 (2011).
- [5] R. Jasinski, Nature **201**, 1212 (1964).

활성과 안정성을 얻으려는 연구가 지난 50여 년간 수행되어 왔다. 특히, Fe-N/C 촉매의 합성 과정에서 800도 이상의 고온 열처리하는 촉매의 성능과 안정성을 향상시킬 수 있는 필수 단계로 간주되어 왔다.^[6,7] 그러나, 고온 열처리 단계에서 철이 질소와 배워진 형태 이외에도 철이 뭉쳐져 결정성 철이나 철 카바이드 등 다양한 형태의 철 종(species)이 형성되기 때문에 최종적으로 얻어지는 Fe-N/C 촉매에서 어떤 철 종이 활성점으로 작용하는지 논란이 되어왔다.

뫼스바우어 분광법을 이용한 Fe-N/C 촉매의 활성점 분석

X-선 흡광 분석 및 X-선 광전자 분광법 등을 이용한 연구를 통해서 철이 질소와 배워진 상태로 존재하는 자리(site)가 결정성 철에 비해서 ORR 활성이 높다는 것이 밝혀졌다.^[8,9] 그러나 X-선 기반 기술로는 탄소 담체에 철과 질소가 어떤 형태로 혼합되어 있는지 확인하기 어렵고, Fe-N₄ 자리의 전자 배치에 따른 다양한 스핀 상태를 명확하게 구분하기 어렵다. 따라서 Fe-N/C 촉매의 활성점을 명확히 밝히기 위해서는 더욱 정밀한 분석 방법이 요구된다. 뫼스바우어 분광법(Mössbauer spectroscopy)은 X-선보다 100 - 10000배 강력한 γ -선을 이용해서 원자핵의 공명흡수를 분석하는 방법으로, 앞선 기술들의 한계를 극복할 수 있는 분석법이다.^[10] 뫼스바우어 분광법을 이용할 경우, 그림 1(a)와 같이 Fe-N/C 촉매에 열처리 이후에 존재할 수 있는 다양한 Fe-N₄ 자리를 low spin state(Doublet 1 또는 D1), intermediate spin state(Doublet 2 또는 D2), high spin state(Doublet 3 또는 D3)의 형태로 정확하게 구분할 수 있다.^[11]

그림 1(b)에는 각 Fe-N/C 촉매에서의 철의 함량과 ORR 질량 활성(mass activity) 간의 상호관계를 도시하였고, 그림 1(c-g)에는 철 함량과 촉매 내에 존재하는 각 Fe 관련 자리의 함량 간의 상관관계를 도시하였다.

주목할 만한 점은, ORR 질량 활성 변화가 D2, D3 자리의 함량 변화와는 유사한 변화 형태를 보이는 반면, 철 나이트라이드(Fe nitride)를 나타내는 D4 및 D5 자리와 결정성 철을 나타내는 singlet 자리의 함량 변화와 큰 유의성을 갖지 못한다. 이는 Fe-N/C 촉매에서 일어나는 ORR이 D2, D3 두 자리와 연관성이 높음을 의미한다. 두 자리의 전자 배치를 보다 상세히 살펴보면, D2 자리에서는 3d_z 오비탈(orbital)이 전자 2개로 완전히 채워져 있는 반면, D3 자리에서는 3d_z 오비탈에 홀전자만 존재한다. 산소 분자가 촉매 활성점에 end-on 배향으로 흡착해서 ORR이 진행된다는 것을 고려하면, 철의 3d_z 오비탈에 전자가 다 채워져 있으면 반응이 일어날 수 없다.^[12]

Fig. 1. (a) Identification of various Fe-N₄ sites by Mössbauer spectroscopy. (b) Correlation between ORR mass activity and iron content in catalyst. (c)-(g) Correlation between the amount of each iron species and the total iron content.^[11]

따라서, ORR 활성과 상관 관계를 가지며 3d_z 오비탈에 홀전자만 갖는 D3 자리가 Fe-N/C 촉매의 주요 활성점으로 작용함을 유추할 수 있다.

다양한 Fe-N/C 촉매 합성에서의 뫼스바우어 분광법 활용

뫼스바우어 분광법을 이용하여 Fe-N/C 촉매에서 다양한 철 종의 정량화를 통해 Fe-N/C 촉매에서의 촉매 활성점을 이해할 수 있었고, 이를 통해 고밀도의 Fe-N₄ 자리를 함유하는 고성능 Fe-N/C 촉매 개발이 이루어졌다. 그림 2에는 최근 개발된 대표적인 Fe-N/C 촉매 개발과 뫼스바우어 분광법을 통한 활성점 분석 사례를 도시하였다.

그림 2(a-c)에는 독일 Kramm 그룹에서 개발한, 고온 수소 및 산 처리를 통해 촉매 활성을 보이지 않는 결정성 철을 제거하여 Fe-N₄ 자리의 함량을 높임으로써 높은 ORR 성능을 구현한 사례를 소개하였다.^[13] 일반적인 Fe-N/C 촉매는 합성 과정에서 고온 열처리가 포함되어 있어 Fe-N₄ 자리와 결정성 철

REFERENCES

- [6] H. Jahnke *et al.*, *Top. Curr. Chem.* **61**, 133 (1976).
- [7] S. Gupta *et al.*, *J. Appl. Electrochem.* **19**, 19 (1989).
- [8] Q. Jia *et al.*, *ACS Nano* **9**, 12496 (2015).
- [9] K. Artyushkova *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **119**, 25917 (2015).
- [10] U. I. Kramm *et al.*, *Adv. Mater.* 1805623 (2019).
- [11] U. I. Kramm *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 11673 (2012).
- [12] J. H. Zagal *et al.*, *N₄-Macrocyclic Metal Complexes*, edited by J. H. Zagal, F. Bedioui and J. P. Dodelet (Springer, New York, 2006), pp. 41-50.
- [13] U. I. Kramm *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 635 (2016).

Fig. 2. Mössbauer spectroscopy spectra of (a) Fe1.0 and (b) Fe0.5 catalysts. (c) Oxygen reduction reaction performance of the catalysts obtained by linear sweep voltammetry.^[13] Mössbauer spectroscopy spectra of (d) CNT/PC and (e) CNT/PC_w/o SiO₂. (f) Oxygen reduction reaction performance of the catalysts obtained by linear sweep voltammetry.^[14]

이 혼재되어 있는데, 추가적으로 수소 열처리를 가함으로써 남아있는 결정성 철을 산으로 씻어낼 수 있는 철 집합체로 바꾸는 것이다. 그리고 수소 열처리 이후 염산 처리로 철 집합체를 제거하면 고밀도의 Fe-N₄ 자리를 가지는 Fe-N/C 촉매를 합성할 수 있다. 그림 2(a,b)의 뫼스바우어 스펙트럼을 비교하면, 고온 수소 열처리와 산 처리를 거친 시료(그림 2(b))의 경우, 이전(그림 2(a))의 시료에 비해 결정성 철에 해당하는 singlet peak이 크게 감소함을 알 수 있다. Fe-N₄ 활성점 밀도 차이에 의한 ORR 성능 차이는 그림 2(c)에서 관찰할 수 있다. 검은색으로 표시된 결정성 철이 남아있는 촉매에 비해 빨간색으로 표시된 고밀도의 Fe-N₄ 자리를 함유한 촉매의 산소 환원 전위가 더 높은 곳에서 나타남을 알 수 있고, 이러한 연구를 통해 Fe-N₄ 활성점의 밀도 증가가 ORR 활성 증가의 주요한 이유임을 확인하였다.

그림 2(d)-2(f)에서는 필자의 연구진에서 개발한, Fe-N/C 촉매 합성 단계인 고온 열처리 전에 실리카를 코팅해서 철 종의 뭉침을 억제하는 전략을 소개하였다.^[14] 이전의 연구에서는 상대적으로 ORR에 활성이 낮은 결정성 철 종을 억제하기 위해 전구체 상에서 철의 양을 매우 적게 사용하는 low loading 전략을 사용했지만, 이 연구에서는 높은 함량의 철이 존재해도 고온 열처리 단계 전에 실리카 코팅을 도입하게 되면 결정성 철 종의 성장을 효과적으로 억제할 수 있음을 보였다. 뫼스바우어 분광 분석 결과로 촉매 내 존재하는 Fe-N₄ 자리의 상대적 비율을 비교해보면, 실리카 코팅을 진행한 CNT/PC 촉매에서는 76%가 Fe-N₄ 자리였고, 실리카 코팅을 진행하지 않은 CNT/PC_w/o SiO₂ 촉매의 경우 49%만이 Fe-N₄ 자리였다. 활성점인 Fe-N₄ moieties의 비율 차이는 ORR의 활성에 직접적

Fig. 3. In-situ Mössbauer spectroscopy cell design and (b)-(d) the Mössbauer spectra obtained at the different potential.^[15]

인 영향을 미쳤고, Fe-N₄ moieties 비율이 더 높은 CNT/PC의 경우 그림 2(f)에 보이는 것처럼 이론적인 산소 환원 전위인 1.23 V에 좀 더 근접한 ORR 활성을 보였다.

전기화학 반응 조건에서의 뫼스바우어 분광 분석

전기화학 반응은 전해질과 고체 촉매 사이에서 일어나는 계면에서 일어나지만, 뫼스바우어 분광법을 비롯한 대부분의 분광학 및 현미경 분석은 대부분 초고진공이나 대기 상태에서 이루어진다. 따라서 실제 반응 조건에서 작용하는 촉매 활성점과 반응 전후 외부 분석을 통해 이루어진 활성점 간에는 필연적으로 차이가 있을 수밖에 없다. 뫼스바우어 분광 분석의 경우 원자핵의 공명 흡수를 분석하기 때문에 전해질 유무에 관계없이 촉매 특성 및 활성점 연구가 가능하다. In situ 뫼스바우어 분광 분석을 위해서는 전기화학적 전위차를 주는 동시에 뫼스바우어 분석을 진행할 수 있는 그림 3(a)와 같은 전해조(cell) 설계가 필요하다.^[15] 기존에 보고된 논문 중 in situ 뫼스바우어 분석이 효과적으로 적용된 분야는 ORR의 역반응인 산

REFERENCES

- [14] Y. J. Sa *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **138**, 15046 (2016).
- [15] J. Y. C. Chen *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **137**, 15090 (2015).

Fig. 4. Oxygen reduction reaction mechanisms on (a) ferrous high-spin state and (b) ferrous middle-spin state.^[17]

소발생 반응(oxygen evolution reaction, OER) 촉매이다. 그림 3(b)-3(d)의 in situ 뢰스바우어 분광 결과를 보면 산소 발생 반응이 활발히 일어나는 고전위로 갈수록 Fe^{4+} 피크가 증가함을 볼 수 있다.^[15] 이전에도 FeNiOOH 촉매에서 Fe^{3+} 존재의 중요성은 많이 강조되었지만, 위의 결과를 통해 1.23 V 이상의 고전위에서 Fe^{3+} 가 Fe^{4+} 로 산화되면서 산소 발생 반응 사이에 참여할 것이라는 새로운 사실을 확인할 수 있었다.

전기화학 반응의 메커니즘 연구

ORR뿐만 아니라 여러 가지 전기화학 반응의 메커니즘(mechanism)은 여전히 모호한 점이 많다. 앞선 문단에서 in situ 뢰스바우어 분광법을 이용해서 OER에 Fe^{4+} 가 반응에 중요한 중간체라는 것을 확인할 수 있었지만, 뢰스바우어 분광 분석의 시그널 최소 획득 시간보다 전기화학 반응 메커니즘 상에 존재하는 물질의 존재 시간이 더 짧기 때문에 메커니즘 전체를 추론하기는 어렵다. 따라서 현재까지는 계산 결과를 기반으로 반응 메커니즘을 제시하며, 그 예로 그림 4의 ORR 모

식도를 들 수 있다.^[17] 그림 4(a)는 Fe^{2+} high spin state를 활성점으로 가정하여 계산한 메커니즘 모식도이고, 그림 4(b)는 Fe^{2+} middle spin state를 활성점을 가정한 메커니즘 모식도이다. 전기화학 반응 중 촉매 표면 상태에 대한 안정화 기술이 뒷받침된다면 반응 메커니즘에 대한 더 나은 이해가 가능할 것이고, 뢰스바우어 분광법은 이러한 분석에 가장 적절하다고 할 수 있다. 특히, 저온 뢰스바우어 분광 분석은 초상자성(superparamagnetic) 철 종과 Fe-N_4 자리를 구분하기 위해 반드시 필요하다. 그리고 더욱 신뢰도 높은 분석 결과를 얻기 위해서는 뢰스바우어 분광법뿐만 아니라 라만(Raman) 분광 분석과 X-선 흡광 분석, X-선 광전자 분광법을 병행해서 진행하여 비교하는 과정이 필요할 것이다.

REFERENCES

- [16] U. Tylus *et al.*, J. Phys. Chem. C **118**, 8999 (2014).
- [17] F. Calle-Vallejo *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 15639 (2011).