

Pt, Ru, PtRu 촉매의 CO 흡착에 대한 양자 화학 연구:

제1원리 계산

Quantum Chemical Study for CO Chemisorption of Pt, Ru,
PtRu Catalysts: First Principle Calculations

이효석, 신재광, 장혁*

삼성종합기술원 CSE Center, *MD Lab

1. 서론

연료전지는 연료와 산화제가 전극에 연속적으로 주입되는 전지로서 연료가 연속적으로 주입되면 계속 작동을 한다. 기존의 전지보다 높은 전류 밀도와 친환경적 성향을 가지고 있어서 차세대 전지로서 많은 연구가 되고 있다. 사용되는 연료의 종류에 따라서 여러 종류의 연료전지가 개발되어있다. 수소와 산소를 이용한 연료전지가 가장 먼저 개발이 되었다. 그러나 수소의 저장 및 이동에 문제점을 가지고 있어서 현재는 전기 자동차등 응용성에 제한이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 액체연료를 사용이 제안되었고, methanol을 연료로 사용하는 직접메탄올연료전지 (DMFC)의 경우, methanol이 음극에서 산화되면서 이산화탄소로 변하는 과정을 거친다. 그러나, DMFC는 수소를 연료로 사용할 때보다 에너지변환 효율이 낮고 음극 촉매의 활성이 떨어지며, 전해질인 수소이온전도막을 통하여 methanol이 cross over되는 현상으로 셀전압 강하 및 fuel efficiency의 저하 등의 문제가 발생한다.

특히, methanol의 산화반응중의 부산물인 CO가 Pt 촉매의 표면에 흡착되어 발생하는 poisoning 현상은 촉매의 활성 저하를 가져오며 이를 극복하기 위하여 Pt alloy 형태의 촉매연구가 진행되었고 이에 따라 효율이 증대되었다. 현재 가장 많이 사용되는 촉매는 Pt-Ru alloy이고, 이때 Ru의 methanol 산화에 대한 역할은 bifunctional mechanism으로 가정되고 있으며 이는 Pt와 Ru가 독립적으로 반응 site를 제공한다는 것이다. 즉 Pt는 methanol의 흡착표면으로 작용하며 Ru는 OH의 흡착표면으로 작용을 한다. 그러나 이러한 mechanism 즉, 반응 site가 독립적으로 작용함으로 설명되는 bifunctional mechanism에 대한 반대 견해도 많이 발표되었다.

최근에 DMFC 촉매에 대한 많은 이론적 연구결과가 발표되고 있는데, Semi-Empirical 계산 결과로는 Anderson에 의하여 ASED-MO 방법을 이용한 계산 결과가 발표되었다. Kua등은 IEM을 이용한 cluster model을 이용하여 Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru에 대한 B3LYP 계산을 발표하였다. Binning등은 Pt_nRu_{10-n} cluster model에 대하여 B3LYP 계산 결과를 발표하였다. Liao등은

Pt_nM_{10-n}(M=Ru, Sn, Ge) cluster model에 대하여 B3LYP 계산 결과를 발표하였다. 위의 계산들의 공통점은 cluster model을 기반하고 있다.

본 연구에서는 제1원리 계산(First Principle Calculations) 방법을 적용한 Pt, Ru, Pt-Ru alloy의 계산을 통하여 DMFC 촉매원소의 역할을 이론적으로 증명하고 이러한 양자화학 연구의 결과를 촉매 개발에 이용하고자 한다.

2. 계산 방법

계산 방법은 Ultrasoft-Pseudopotential을 이용한 Plane-Wave 방법을 이용하였다. Density Functional Theory(DFT) 방법으로 계산을 수행하였으며 Perdew-Wang의 Generalized Gradient Approximation (GGA)를 Exchange-Correlation Functional로 이용하였다. Plane-Wave Expansion은 E_{cut}=400eV 까지 하였다. Unit Cell은 (2×2)를 이용하였으며 k-integration은 2차원의 Brillouin Zone에 25 uniformly-spaced points를 사용하였다. Surface geometry는 Supercell model을 이용하였으며 4-layer thick slab으로 metal substrate를 묘사하였으며 25 Å 두께의 vacuum 지역을 두고 slab을 떨어뜨려 놓았다.

Substrate는 (111) surface를 묘사하고 있으며 Pt, Ru, Pt-Ru 3가지 경우에 대하여 optimize를 하였으며 CO와 bonding하는 경우는 substrate의 구조는 fix 한 상태에서 CO를 optimize하였다. Pt-Ru alloy는 Pt와 Ru가 1:1의 비율로 되어있는 상태를 계산하였다. CO의 binding site는 on-top, bridge, 그리고 hollow site에 대하여 각각 optimize하였다. 이상의 계산에서 사용된 model은 CO의 흡착이 30%정도 되어있는 상태를 묘사하고 있는 것이다.

본 연구에서 적용한 분자모델링의 계산을 위해서 삼성종합기술원에 있는 64-CPU Alpha Linux Cluster를 사용하였으며 병렬화된 프로그램을 이용하여 32CPU를 사용하여 계산을 수행하였다.

3. 계산 결과

CO 분자의 Pt 표면에서의 흡착을 보면 C가 Pt 표면에 흡착을 하는 형태이며 가장 낮은 에너지를 가지는 binding site는 Pt atom 바로 위에 CO가 흡착하는 경우이다. 이때 R(Pt-C)는 1.848 Å이며 R(C-O)는 1.155 Å이다. 실험적으로 알려져 있는 CO 분자의 Pt 표면 위의 흡착 구조는 R(Pt-C)는 1.85 Å이며 R(C-O)는 1.15 Å이다. 실험 결과와 이론적 계산 값이 잘 일치하는 부분을 나타낸다. 기체 상태의 CO 분자의 R(C-O)가 1.128 Å이므로 CO가 표면에 흡착되면서 C와 O 사이의 길이가 약간 늘어났다는 사실을 알 수 있다. CO 분자의 흡착에너지는 1.714 eV이다. 실험값이 약 1.65 eV이므로 분자의 흡착에너지에서도 실험값과

이론적인 계산 값이 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

PtRu 표면에 CO가 흡착되는 경우 분자의 구조를 그림 1에 나타내었다.

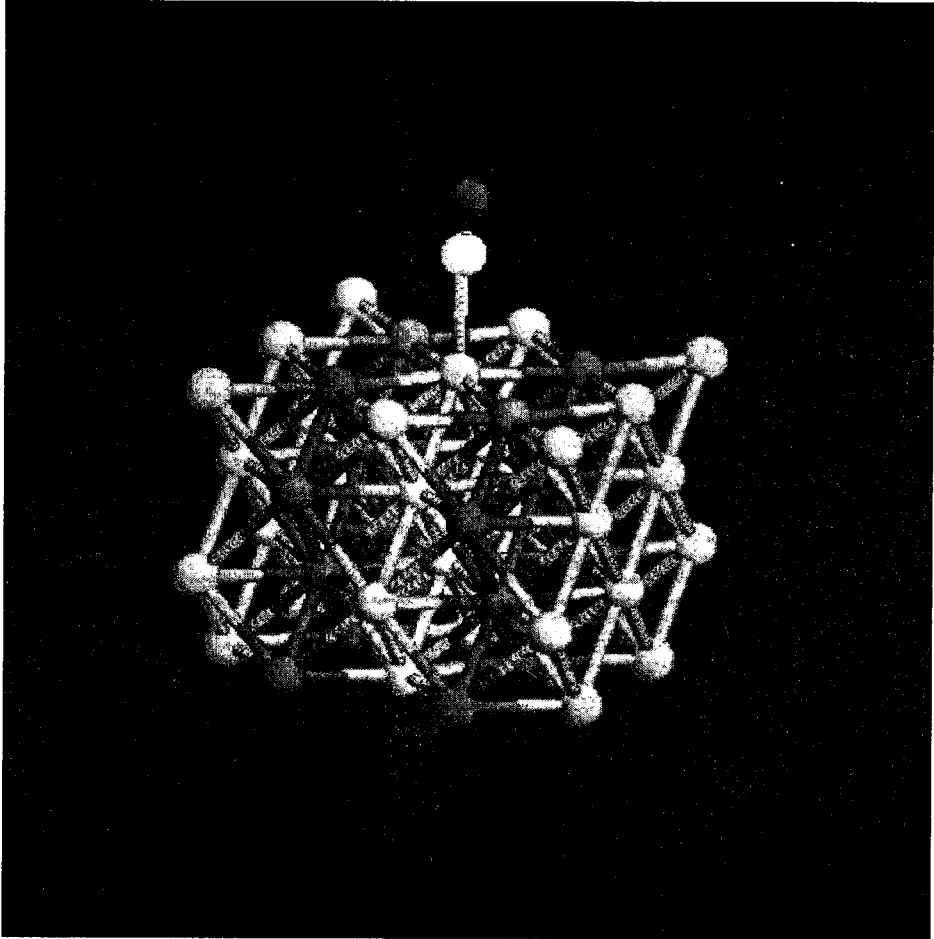


그림 1. Pt-Ru alloy에 CO가 흡착되어 있는 그림 (고체 중에 회색은 Pt 진한 회색은 Ru, C가 Pt에 binding하고 있다)

$R(\text{Ru}-\text{O})$ 는 1.906\AA 이고 $R(\text{C}-\text{O})$ 는 1.166\AA 이다. Pt의 경우보다 표면과의 반응 거리는 약간 길어지고 C와 O 사이의 거리도 늘어났다는 사실을 알 수 있다. 분자의 흡착에너지는 1.998eV 로 Pt와 CO의 흡착에너지 보다 강하게 나타나는 사실을 알 수 있다. 이때 반드시 고려해야할 것은 OH와 촉매 표면과의 흡착에 대한 것이다. OH와 Pt와의 흡착에너지는 2.929eV 이며 Ru와 OH의 흡착에너지는 2.950eV 이다. 즉 CO의 경우보다 OH의 흡착에너지가 크게 나타나며 Ru의

경우가 Pt의 경우보다 0.021eV 크다. 이는 Pt의 CO 흡착에너지와 Ru의 OH 흡착에너지가 비슷할 것이라는 사실과 다른 결과를 보여준다.

Pt-Ru alloy의 경우는 흡착에너지가 1.596 eV이다. 이 사실은 Ru의 첨가로 인하여 CO의 흡착에너지가 감소한다는 사실을 보여주는 것으로 실험적인 사실과 잘 일치하고 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 제1원리 계산을 이용하여 Pt-Ru 촉매 표면에서 CO의 흡착에 대하여 연구를 하였다. Pt와 Ru의 경우 OH의 흡착에너지가 CO의 흡착에너지보다 크며 Ru 위에 OH가 흡착할 가능성이 가장 크며 CO는 Pt위에 흡착할 것으로 보인다. 또한 Pt-Ru alloy가 CO의 흡착에너지를 감소시킨다는 사실을 알 수 있다. 이러한 이론적인 계산 방법을 이용하여 DMFC의 촉매 연구에 이용할 수 있다는 가능성을 확인할 수 있다.

5. 참고 문헌

- (1) J. Kua, W. A. Goddard III, J. Am. Chem. Soc., 121, 10928 (1999)
- (2) M-S. Liao, C. R. Cabrera, Y. Ishikawa, Surf. Sci., 445, 267 (2000)
- (3) R. C. Binning Jr, M-S. Liao, C. R. Cabrera, Y. Ishikawa, H. Iddir, R. Liu, E. S. Smotkin, A. J. Aldykiewicz Jr, D. J. Myers, Int. J. Quantum Chem., 77, 589 (2000)
- (4) A. B. Anderson, E. Grantscharova, J. Phys. Chem., 99, 9143 (1995)