

개미산 분해 반응에서 수소 생산성 증대를 위한 Pd/Pd₃Fe 합금 촉매: 범밀도 함수 이론 연구

조진원 · 한종희 · 윤성필 · 남석우 · 함형철[†]

한국과학기술연구원 연료전지연구센터
02792 서울특별시 성북구 화랑로14길 5
(2016년 9월 18일 접수, 2016년 12월 22일 수정본 접수, 2016년 12월 22일 채택)

Pd/Pd₃Fe Alloy Catalyst for Enhancing Hydrogen Production Rate from Formic Acid Decomposition: Density Functional Theory Study

Jinwon Cho, Jonghee Han, Sung Pil Yoon, Suk Woo Nam and Hyung Chul Ham[†]

Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), 5, Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul, 02792, Korea
(Received 18 September 2016; Received in revised form 22 December 2016; accepted 22 December 2016)

요 약

본 연구에서는 양자 역학 계산 이론 중 하나인 Density Functional Theory (DFT)를 사용하여 Pd/Pd₃Fe 촉매 표면에서 개미산(HCOOH) 분해 반응으로부터 수소를 생산하는 반응 메커니즘을 분석하였다. 기존 연구에 따르면, 단일 원자 촉매 중에서 개미산 분해 반응에 가장 높은 수소 생산성을 기록하는 원자는 Pd 촉매이지만, 부 반응으로 생산되는 CO가 Pd에 독성을 띄우기 때문에 Pd 촉매의 성능을 저하시킨다. 이러한 단점을 극복하고자, Pd를 기반으로 Pd와 Fe를 3:1로 합금하여 Pd₃Fe가 코어(core) 형태로 존재하고 Pd가 표면에 위치한 core-shell Pd/Pd₃Fe 촉매를 설계하여 개미산 분해 반응에 의한 수소 생산 속도를 계산하였다. 순수 Pd촉매 보다 Pd/Pd₃Fe 촉매의 수소 생산 반응의 활성화 에너지가 감소하였다. 그 이유는 Pd와 Fe가 합금화 되면서 Pd₃Fe의 격자 상수가 2.76 Å로 줄어들어 HCOO의 흡착에너지를 0.03 eV 감소시켰고, Fe에서 표면 Pd로 전자가 이동하면서 표면 전자 구조가 변화하여 HCOO의 흡착에너지를 0.29 eV 낮추었기 때문이다. 본 연구에서 제안하는 결과를 바탕으로 추후 개미산으로부터 수소 생산이 더 용이한 새로운 촉매 설계 메커니즘을 제안하고자 한다.

Abstract – Formic acid has been known as one of key sources of hydrogen. Among various monometallic catalysts, hydrogen can be efficiently produced on Pd catalyst. However, the catalytic activity of Pd is gradually reduced by the blocking of active sites by CO, which is formed from the unwanted indirect oxidation of formic acid. One of promising solutions to overcome such issue is the design of alloy catalyst by adding other metal into Pd since alloying effect (such as ligand and strain effect) can increase the chance to mitigate CO poisoning issue. In this study, we have investigated formic acid decomposition on the bimetallic Pd/Pd₃Fe core-shell nanocatalyst using DFT (density functional theory) calculation. In comparison to Pd catalyst, the activation energy of formic acid dehydrogenation is greatly reduced on Pd/Pd₃Fe catalyst. In order to understand the importance of alloying effects in catalysis, we decoupled the strain effect from ligand effect. We found that both strain effect and ligand effect reduced the binding energy of HCOO by 0.03 eV and 0.29 eV, respectively, compared to the pure Pd case. Our DFT analysis of electronic structure suggested that such decrease of HCOO binding energy is related to the dramatic reduction of density of state near the fermi level.

Key words: Density functional theory (DFT), Formic acid, Hydrogen, Pd₃Fe catalyst

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hchahm@kist.re.kr

*이 논문은 고려대학교 김성현 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

화석연료로 인한 지구 온난화 문제가 생태계 및 인류에 큰 위협을 가하게 되면서 전 세계적으로 화석연료 기반의 탄소를 대체할 수 있는 대안으로 수소에너지와 이를 사용하여 전기를 생산하는 연료전지의 중요성이 강조 되고 있다[1-4]. 최근 HCOOH (개미산)이 메탄올을 대체할 수소의 원천으로 주목 받고 있는데 그 이유는 낮은 독성을 띄우는 동시에 상온에서 우수한 부피대비 수소저장밀도를 가지고 있고 액상상태에서도 직접 PEMFC의 연료로 사용할 경우 수소 저장용이하여 운반이 편리한 장점이 있기 때문이다[5,17,18]. 연료전지 시스템에서 HCOOH는 연료극 촉매에 의해 수소이온과 전자로 분해되는데 이때 많이 사용하는 촉매는 Pd이다[5]. 그러나 Pd촉매는 HCOOH의 부 반응으로 생산되는 CO에 의해 수명이 짧아지기 때문에 성능대비 경제성이 효율적이지 않아 이를 개선할 필요가 있다[2,5]. 따라서 본 연구에서는 Density Functional Theory (DFT) 계산을 통하여 이러한 문제를 개선하고자 수소 생산 속도를 증가시키는 목적으로 Pd/Pd₃Fe를 설계하였다. 개미산 분해 반응 에너지와 활성화에너지를 계산하였으며 합금효과인 strain (격자 상수 불일치에 의한 촉매 활성 변화)과 ligand (금속-금속 상호 작용에 의한 전자 구조의 변화) 효과가 수소 생산 속도 증가에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였고 그 결과를 표면의 d 오비탈 전자구조를 통하여 확인하였다.

2. 실 험

본 연구는 Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) 프로그램을 통하여 스핀 편광 범 밀도 함수 이론(Density Functional Theory: DFT) 적용하여 시뮬레이션 하였다[6]. 전자 교환-상관성 범 함수(the exchange-correlation functional)는 generalized gradient approximation (GGA)를 기반으로 한 Perdew-Wang exchange and correlational functional (PW91)을 사용하였고 project augmented wave 방법으로 원자와 전자 구조와 에너지를 구하였다[6-8]. Kinetic 에너지의 cutoff 에너지는 plane-wave를 기초로 하여 350 eV로 설정하여 Pd 벌크 구조의 격자 상수를 계산하였고, 이때의 격자 상수는 3.897 Å로 실험값의 격자 상수 3.890 Å와 비슷한 수치를 나타낸다. 순수 Pd와 이성분계 Pd₃Fe 합금촉매의 표면 구조는 FCC (face-centered cubic) 크리스탈 구조를 (111)방향으로 잘라 2×2 hexagonal 형태의 supercell의 크기로서, 5 개 원자 층(atomic layer)으로 구성되어있고 각 층마다 4개의 원자들로 구성되어있다. 표면 구조들은 주기적 경계 조건(periodic boundary condition)을 고려하여 Z축 방향으로 7개 원자 층 두께에 해당하는 진공 공간을 주어 구조의 끝 부분이 표면을 형성할 수 있도록 하였다. 표면 구조의 5개층 중 아래 2개의 원자 층은 bulk 포지션을 모사하여 고정시켰고, 나머지 3개층은 공역기울기법(conjugate gradient method)에 입각하여 여분의 힘(residual force)이 0.05 eV/Å 미만일 때까지 relax하여 수렴하였다[7,8]. Brillouin zone은 5×5×1 Monkhorst-Pack mesh 방법을 이용하여 표면구조 및 에너지를 최적화 하였다[7,8]. 반응 경로와 활성화 에너지는 climbing-image nudged elastic band method (c-NEBM)를 이용하여 계산하였고 정확성을 향상시키기 위해 k point mesh를 12×12×1로 높여주었다. 흡착물 x에 대한 흡착에너지(E_{ads})는 (1)과 같은 수식을 통해 계산하였다[9].

$$E_{ads} = E_{clean+x} - (E_{clean} + E_x) \quad (1)$$

$E_{clean+x}$, E_{clean} , E_x 는 각각 표면과 x가 결합된 구조, 표면, 흡착물 x의 총 에너지이며 흡착에너지는 음수일수록 흡착물이 표면에 강하게 결합 한다.

3. 결과 및 고찰

Pd와 귀금속 촉매에서 HCOOH는 두 가지의 반응경로를 통해 분해되는데, 하나는 HCOO+H를 거쳐 최종적으로 CO₂와 H₂로 진행하여 수소를 얻는 주 반응식이 있는 반면, 다른 반응은 HCO+OH를 거쳐 Pd 촉매에 독성을 띄우는 CO 와 물로 진행되는 부 반응식이 있다[1,5,10,20]. Pd 촉매에 있어 가장 이상적인 조건은 수소를 얻는 반응식에 대한 활성화 에너지가 낮고 동시에 CO로 진행되는 반응의 활성화 에너지는 높아야 한다[2]. 기존 Pd 촉매의 문제점은 수소 생산도에 비해 CO 생산도가 높아 촉매의 수명이 짧아지기 때문에 이번 연구에서는 HCOOH로부터 수소를 얻는 주 반응식의 생산도를 증가시키는데 집중하였다[2,3]. 이러한 문제점을 개선하기 위해서, Fig. 1과 같이 Pd와 Fe를 3:1로 합금하여(111)방향으로 4개의 원자 층을 구축하였으며 순수 Pd 원자 층을 셸(shell), Pd₃Fe 코어(core) 형태로 구축하여 코어-셸(core-shell) 모양의 촉매를 설계 하였다[2,5].

합금 효과를 조사하기 앞서 먼저 HCOOH의 분해 반응을 계산해 Fig. 2와 같이 에너지 다이어그램으로 나타내었다. HCOOH가 분해되기 전에 표면에 흡착하는 흡착에너지는 순수 Pd의 경우 -0.37 eV로 Pd/Pd₃Fe의 흡착에너지 -0.01 eV보다 더 강하게 붙는다는 것을 알 수 있었다. 그 다음 단계로, HCOOH가 HCOO와 H₂로 분해되는 과정(D1)에서는 Pd의 경우 수소를 생산하는데 필요한 에너지는 -0.14 eV로 발열반응을 보이는 반면 Pd/Pd₃Fe의 경우 0.04 eV로 미세하게 흡열 반응을 나타낸다. 순수 Pd의 경우 Pd₃Fe 보다 에너지 상으로 반응이 더 잘 일어나기 때문에 이에 상응하는 활성화 에너지 또한 낮을 거라 예상했지만 실제로는 Pd/Pd₃Fe가 0.62 eV로 Pd보다 더 낮다(0.68 eV). 하지만 이전 연구 결과에 따르면, D1과정 보다는 HCOO에서 CO₂와 H₂로 분해되는 D2 반응이 전체 수소 생산 반응의 속도 결정 단계(rate-determining step)으로 알려져 있는데 그 이유는 보통 D2 반응의 활성화 에너지가 D1보다 높은 경향이 있기 때문이다[2,5]. D2 반응을 살펴보면 HCOO가 시계 방향으로 회전하면서 HCOO의 C-H결합이 깨지면서 수소가 발생하는데 이때의 에너지를 살펴보면 Pd의 경우

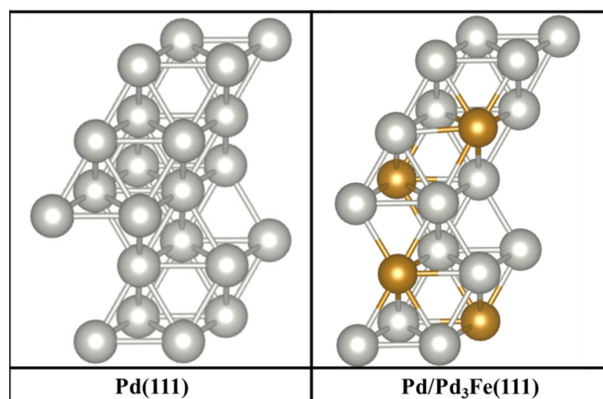


Fig. 1. Two surface models are employed in this study. From left, Pd (111) structure and Pd monolayer placed on the top of Pd₃Fe, Pd/Pd₃Fe (111) structure. Grey and gold ball represents Pd atoms and Fe atoms respectively.

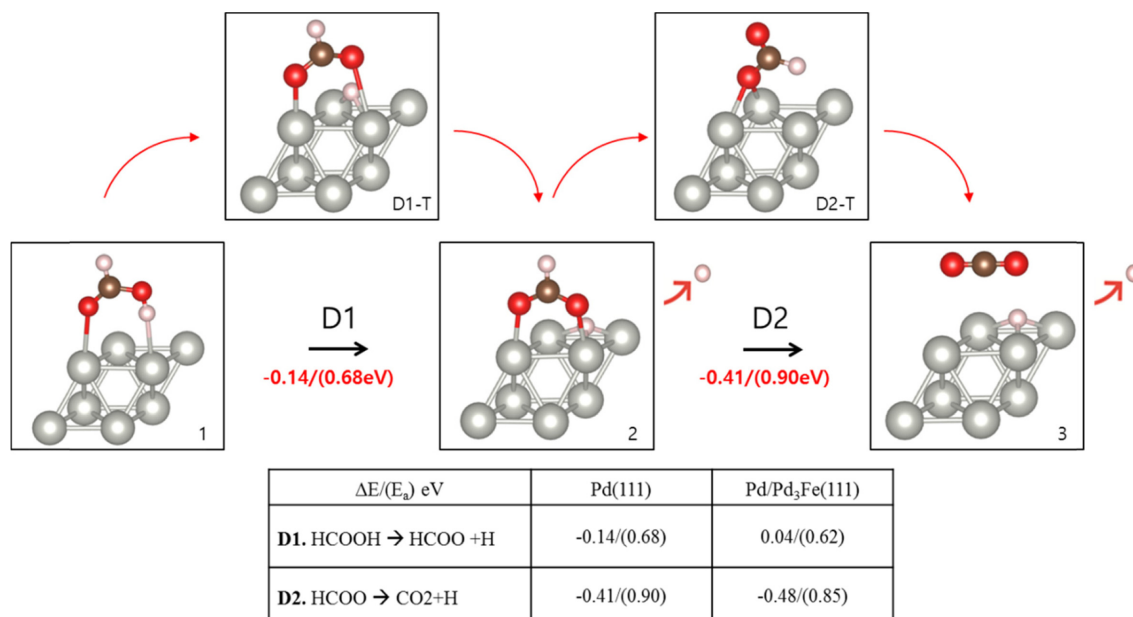


Fig. 2. Dehydrogenation pathway of formic acid on the Pd (111) surface. Red, white, brown and silver balls represent oxygen, hydrogen, carbon and palladium atoms respectively. The number 1, 2, and 3 represents HCOOH, HCOO+H and CO₂+H, respectively. Correspondingly, D1-T and D2-T is a transient state of D1 and D2. The table shows energetics of dehydrogenation pathway and activation barriers in parenthesis. All values are given in eV.

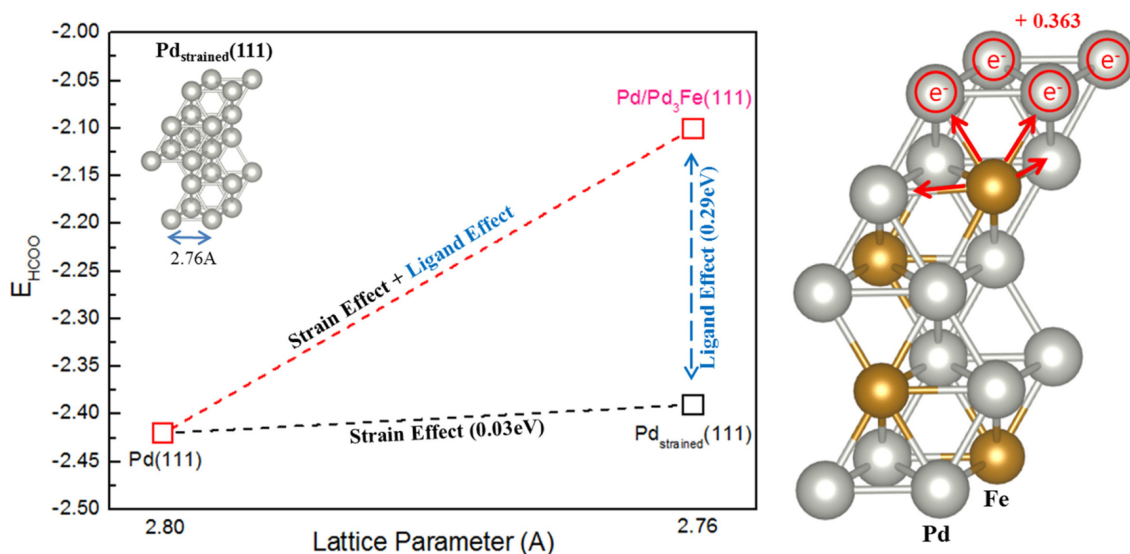


Fig. 3. The graph on the left shows strain and ligand effects on the HCOO binding energy of the surface models. On the left hand top corner, Pd_{strained}(111) is a compressively strained pure Pd model of which the lattice parameter is reduced to 2.76 Å. On the right, the red arrows show a direction of charge transfer, from Fe to Pd, and the amount of charge accumulation on the surface is shown in red text.

-0.41 eV인 반면 Pd/Pd₃Fe의 경우 -0.48 eV로 보다 더 강한 발열 반응이기 때문에 수소를 생산하는데 더 유리하다고 판단되었다 [5,10,11]. D2과정의 활성화 에너지 또한 Pd/Pd₃Fe가 Pd보다 0.05 eV 더 낮음과 동시에 D1의 활성화 에너지 값보다 높기 때문에 D2과정이 수소 생산 과정의 속도 결정 단계로 D1과정보다 더 중요하다[12,13].

Pd/Pd₃Fe의 수소 생산도가 순수 Pd보다 증가한 이유는 Pd와 Fe간의 합금 효과라고 판단된다. Pd/Pd₃Fe 촉매에는 두 가지의 합금 효과가 동시에 존재하기 때문에 실험으로 각각의 효과에 의한 표면의 활성 변화를 관찰하는데 어려움이 있다. 따라서 DFT의 장점을 살려 각각의 효과가 표면 활성에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 두 가지의

합금 효과 중 먼저 Pd와 Fe의 격자상수 차이에서 발생하는 strain 효과를 계산하였다[14,15]. 선행 연구에서 HCOO의 흡착에너지가 낮을수록 수소 생산에 유리하다는 결과를 바탕으로 순수 Pd의 격자 2.80 Å를 Pd₃Fe의 격자 2.76 Å로 줄여 compressive strain이 작용하는 Pd_{strained}(111)이라는 표면 모델을 구축한 후 HCOO 흡착에너지를 Pd(111)과 비교하였다[5,12]. 표면의 격자 상수가 줄어들고 동시에 Pd_{strained}(111)의 HCOO 흡착에너지 또한 -2.39 eV로 Pd(111) (-2.42 eV)에 비해 소폭 감소하였다. 여기서 strain 효과는 표면과 HCOO간의 흡착을 0.03 eV 만큼 감소시킨다. Pd와 Fe의 d 전자가 서로 상호작용을 하여 표면의 전자구조 및 활성을 바꾸는 ligand 효과와 Strain과 효과가

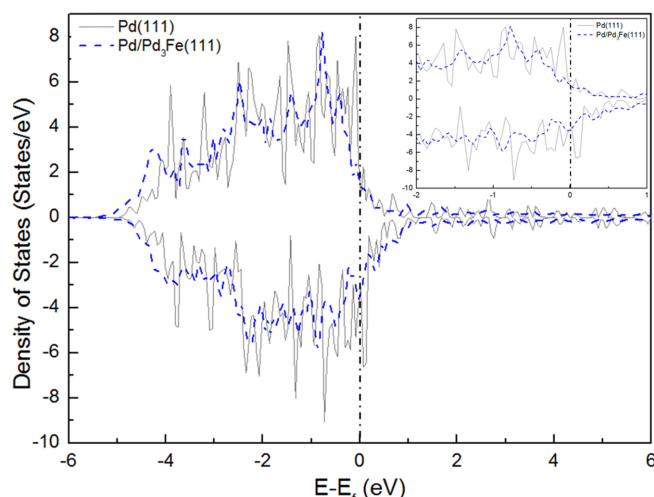


Fig. 4. Local density of states for d-orbitals (LDOS) of Pd (111) and Pd/Pd₃Fe (111), represented in grey and blue lines respectively. At the top right-hand corner, enlarged LDOS, a range from -2 eV to 1 eV, is depicted for clearer view. A black dotted line at 0 eV stands for fermi level.

공존하는 Pd/Pd₃Fe (111) 모델의 HCOO 흡착에너지는 -2.10 eV로 Pd (111)보다 0.32 eV 만큼 더 감소하였는데 0.03 eV의 strain 효과를 제외하면 ligand 효과는 0.29 eV 만큼 HCOO 흡착 에너지를 줄이는 역할을 한다고 판단된다. 이러한 ligand 효과를 Fig. 3의 오른쪽 그림과 같이 전자의 이동 방향 및 그 양을 계산하여 확인하였다. 표면 아래의 Fe 원자에서 Pd 원자로 전자가 이동하는데 표면의 Pd로 이동한 총 원자의 수는 0.363e⁻로, Fig. 4와 같이 전자구조 계산을 통해 촉매 활성의 변화를 확인하였다[5,16].

전이 금속에서 전자의 이동에 가장 영향을 많이 받는 표면 Pd의 최외각 전자인 d 오비탈의 전자구조를 계산한 결과 Pd/Pd₃Fe (111)의 d 오비탈이 Pd (111)에 비해서 전체적으로 페르미 에너지로부터 멀어지는 방향으로 움직였고 이것은 격자 상수가 작아져서 생긴 strain 효과에서 비롯되었다고 판단된다[5,14,15]. 특히 Pd/Pd₃Fe (111)의 d 오비탈이 페르미 에너지 근처에서 (-0.5 < E-E_f < 0) 줄어든 것을 확인할 수 있었는데 d-band 이론에 따르면 이것은 표면과 흡착물 사이의 결합력을 감소시킨다는 의미이고 실제로 HCOO의 흡착에너지 또한 Pd/Pd₃Fe (111)에서 더 낮았다[19,21].

4. 결 론

개미산(HCOOH)으로부터 수소 생산에 가장 많이 사용되고 있는 Pd촉매의 수소 생산도를 개선시키고자 이성분계 합금 Pd₃Fe (111) 코어에 순수 Pd를 단일층으로 얹어 코어-셸 형태의 Pd/Pd₃Fe (111) 촉매를 설계하였다. 개미산 분해의 반응 및 활성화 에너지를 계산한 결과 Pd/Pd₃Fe (111)에서 -0.48 eV로 순수 Pd (111)의 -0.41 eV 보다 강한 발열 반응을 나타내었으며 활성화 에너지 또한 0.05 eV 만큼 더 개선 되었다. 수소 생산도가 증가한 두 가지 원인은 Pd₃Fe 코어에 의해 Pd 셸의 격자가 줄어들어 생기는 strain 효과와, Fe에서 Pd로 전자가 이동하여 표면의 전자구조가 바뀌는 ligand 효과에서 비롯되었다고 할 수 있다. DFT 계산의 장점을 살려 각각의 효과가 수소 분해 반응의 핵심인 HCOO 흡착에너지에 미치는 영향을 계산한 결과

strain 효과는 0.03 eV, ligand 효과는 0.29 eV 만큼 Pd/Pd₃Fe (111)의 HCOO 흡착 에너지를 감소시켰고 이러한 현상을 전자구조(d 오비탈)의 밀도가 페르미 에너지 근처에서 확인하게 감소한 것을 통하여 확인하였다. Strain과 ligand 효과를 적절하게 잘 이용한다면 추후 수소 생산도가 더 좋은 촉매를 설계할 수 있을 거라 기대한다.

감 사

본 연구는 지식경제부 “신재생에너지(과제번호: No. 20153030041170)” 사업의 일환으로 지원되어 수행되었으며, 이에 진심으로 감사드립니다.

References

1. Kulesza, P. J., Pieta, I. S., Rutkowska, I. A., Wadas, I. A., Marks, D., Klak, K., Stobinski, L. and Cox, J. A., “Electrocatalytic Oxidation of Small Organic Molecules in Acid Medium: Enhancement of Activity of Noble Metal Nanoparticles and Their Alloys by Supporting or Modifying Them with Metal Oxides,” *Electrochem. Acta.*, **110**, 474-483(2013).
2. Tedsree, K., Li, T., Jones, S., Chan, C. W., Yu, K. M., Bagot, P. A., Marquis, E. A., Smith, G. D. and Tsang, S. C., “Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition at Room Temperature Using a Ag-Pd Core-shell Nanocatalyst,” *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 302-730(2011).
3. Guo, Z., Liu, B., Zhang, Q., Deng, W., Wang, Y. and Yang, Y., “Recent Advances in Heterogeneous Selective Oxidation Catalysis for Sustainable Chemistry,” *Chem Soc Rev.*, **43**(10), 3480-524(2014).
4. Bulushev, D. A., Beloshapkin, S. and Ross, J. R. H., “Hydrogen from Formic Acid Decomposition over Pd and Au Catalysts,” *Catal. Today.*, **154**, 7-12(2010).
5. Cho, J., Lee, S., Han, J., Yoon, S. P., Nam, S. W., Choi, S. H., Lee, K.-Y. and Ham, H. C., “Importance of Ligand Effect in Selective Hydrogen Formation via Formic Acid Decomposition on the Bimetallic Pd/Ag Catalyst from First-Principles,” *J. Phys. Chem. C.*, **118**, 22553-22560(2014).
6. Kresse, G., *Vasp the Guide*. 2001.
7. Blöchl, P. E., “Projector Augmented-wave Method,” *Phys. Rev. B.*, **50**, 17953-17979(1994).
8. Blöchl, P. E., Jepsen, O. and Andersen, O. K., “Improved Tetrahedron Method for Brillouin-zone Integrations,” *Phys. Rev. B.*, **49**, 16223-16233(1994).
9. Henkelman, G., Uberuaga, B. P. and Jónsson, H., “A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths,” *J. Chem. Phys.*, **22**, 113(2000).
10. Hu, C., Ting, S.-W., Chan, K.-Y. and Huang, W., “Reaction Pathways Derived from DFT for Understanding Catalytic Decomposition of Formic Acid into Hydrogen on Noble Metals,” *Int. J. Hydrogen. Energy.*, **37**, 15956-15965(2012).
11. Singh, S., Li, S., Carrasquillo-Flores, R., Alba-Rubio, A. C., Dumesic, J. A. and Mavrikakis, M. H., “Formic Acid Decomposition on Au Catalysts: DFT, Microkinetic Modeling, and Reaction Kinetics Experiments,” *AIChE. J.*, **60**, 1303-1319(2014).
12. Yue, C. M. Y. and Lim, K. H., “Adsorption of Formic Acid and its Decomposed Intermediates on (100) Surfaces of Pt and Pd: a

- Density Functional Study," *Catal. Lett.*, **128**, 221-226(2008).
13. Zhang, R., Liu, H., Wang, B. and Ling, L., "Insights into the Preference of CO₂ Formation from HCOOH Decomposition on Pd Surface: A Theoretical Study," *J. Phys. Chem. C.*, **116**, 22266-22280 (2012).
 14. Mavrikakis, M. H., Hammer, B. and Nørskov, J. K., "Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2819(1998).
 15. Kitchin, J. R., Nørskov, J. K., Barteau, M. A. and Chen, J. G., "Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 156801(2004).
 16. Henkelman, G., Arnaldsson, A. and Jónsson, H., "A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density," *Comput. Mater. Sci.*, **36**(3), 354-360(2006).
 17. Kim, K. H., Yu, J. K., Lee, H. S., Choi, J. H., Noh, S. Y., Yoon, S. K., Lee, C.-S., Hwang, T.-S. and Rhee, Y. W., "Preparation of Pt-Pd Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cell and Their Characteristics," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 518-521(2007).
 18. Yu, J. K., Lee, H. S., Kim, K. H., Kim, Y. C., Han, J. H., Oh, I. H. and Rhee, Y. W., "Characterization of Alternative Anode Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cell," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 314-318(2006).
 19. Lee, S. H., Cho, J., Jang, J. H., Han, J., Yoon, S. P., Nam, S. W., Lim, T. H. and Ham, H. C., "Impact of d-Band Occupancy and Lattice Contraction on Selective Hydrogen Production from Formic Acid in the Bimetallic Pd₃M (M = Early Transition 3d Metals) Catalysts," *ACS Catal.*, **6**(1), 134-142(2016).
 20. Cho, J., Lee, S., Han, J., Yoon, S. P., Nam, S. W., Choi, S. H., Hong, S.-A., Lee, K.-Y. and Ham, H. C., "Enhanced Selectivity to H₂ Formation in Decomposition of HCOOH on the Ag₁₉@Pd₆₀ Core-shell Nanocluster From First-principles," *J. Nanosci. and Nanotechnol.*, **15**(10), 8233-8237(2015).
 21. Lee, J. H., Cho, J., Jeon, M., Ridwan, M., Park, H. S., Choi, S. H., Nam, S. W., Han, J., Lim, T.-H., Ham, H. C. and Yoon, C. W., "Experimental and Computational Studies of Formic Acid Dehydrogenation over PdAu: Influence of Ensemble and Ligand Effects on Catalysis," *J. Mater. Chem. A.*, **4**, 14141(2016).