

# 제일원리전산을 이용한 연료전지용 나노 스케일 백금 합금촉매에 대한 열역학적 구조 분석

노승효, 한병찬\*

대구경북과학기술원 (hanbc.dgist.ac.kr)

## A First Principles Study on Nano-scale Pt Alloy Structures for Fuel Cell Catalysts

Noh, Seunghyo\*, Han, Byungchan\*

\*Department of Energy Systems Engineering, DGIST (hanbc.dgist.ac.kr )

### Abstract

---

Over the last decade, performances of low temperature fuel cells are substantially improved by developing highly active Pt-M alloy catalysts. The electrochemical stability of those catalysts, however, still does not meet the commercial grade for fuel cells to be long-term power sources of electrical vehicles. To unveil a major mechanism causing such weak durability, we extensively utilize ab-initio computations on nano-scale Pt-Co alloy catalysts and analyze thermodynamically the most stable structure as a function of compositional variation. Our results indicate that there is a certain feature governing the particle distribution of a specific alloy element on the nano-scale catalysts, which aggravates the electrochemical degradation.

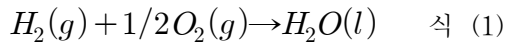
Keywords : 범밀도함수이론(density functional theory), 제1원리법(First-principle), 촉매합금 (alloy catalyst), 내구성 (durability)

---

### 1. 서 론

연료전지는 연료 속에 함유된 화학 에너지를 전기화학 반응 (식 1) 을 통해 전기에너지로 변환하는 장치이다.

반응 특성상 높은 효율과 오염물질 배출이 없는 장점으로 인하여 향후 친환경 신재생 에너지원으로 크게 주목을 받고 있다.



$$E^o = 1.23 V$$

여기서  $E^o$ 는 상온에서 ( $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ )에서의 가역 전위를 나타낸다.

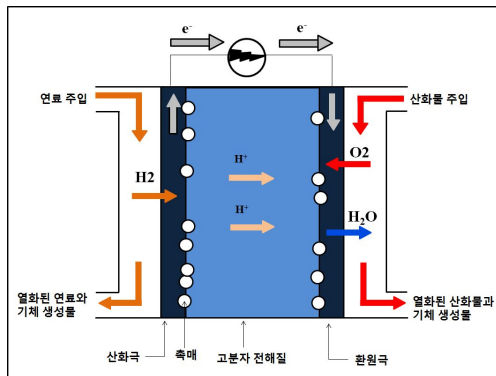


그림1. 연료전지의 개략도

일반적으로 연료전지의 핵심부품은 그림 1에 도시한 것처럼, 전극 (양극, 음극), 촉매, 전해질 막 등으로 나뉘는데, 사용되는 막의 종류에 따라 다양한 연료전지로 나뉘게 된다. 본 논문에서는 그 중에서도 특히 상온 구동이 용이하고, 효율이 가장 높아 가까운 미래에 친환경 전기자동차 및 휴대용 전자장비의 전원으로 크게 주목을 받고 있는 고분자 전해질 연료전지 (PEMFC)에 사용되는 촉매구조에 대한 연구를 다루고자 한다. 지난 수십년 간 집중적인 연구노력으로 백금 합금촉매 (Pt-M, M = Co, Ni, Fe 등)를 개발하여 고분자전해질 연료전지의 성능은 크게 개선되었다. 그러나, 아직 PEMFC가 광범위하게 상업화 되지 못하고 있는 바 그 요인에는 여러 가지가 있지만, 백금 촉매의 비싼 가격과 약한 내구성이 가장 큰 이슈이다. 그중에서도, 촉매의 전기화학적 불안정성은 연료전지의 성능이 구동시간이 지남에

따라 급격히 열화 되는 주요원인이다<sup>1)</sup>. 향후 고분자 연료전지의 성능을 획기적으로 향상시키기 위해서는 고 활성도와 아울러 고 내구성을 동시에 갖는 신 촉매물질을 개발하는 것이 주요 관건이다. 이 목적을 성취하기 위해서는 촉매의 내구성과 구조의 상관관계에 대한 원자/분자레벨에서의 정밀한 분석이 선행되어야 한다.

제일원리 (First Principles) 전산법은 촉매의 크기와 합금조성비의 변화등 복잡한 변수가 복합적으로 작용할 때, 실험적 접근법을 이용할 경우에 발생하는 막대한 시간적 금전적 비용을 줄이면서도, 양자물리학의 정확도를 도출할 수 있음이 알려져 있다. 이에, 본 연구에서는, 제일원리 전산모사를 이용하여 대표적인 백금 합금 촉매인 나노 스케일의 Pt-Co 입자에 대한 구조를 열역학적으로 분석하여, Co의 합금 조성비에 따른 가장 안정한 구조를 밝히고자 하였다.

## 2. 촉매 시스템 모델 및 제일원리 계산

### 2.1 모델 시스템

일반적으로 나노 스케일 Pt-M 합금촉매는 소위 Core-Shell 구조를 형성할 때 가장 높은 촉매 효율을 보이는 것으로 관측되었다<sup>2)</sup>. 하지만, 주어진 합금조성비에서 각각의 원소들이 어떻게 분포되는 지는 아직 정확하게 알려지지 않고 있다. 이에 본 연구에서는 나노 스케일의 Pt-Co 촉매에 대한 모델을 그림 2와 같이 만들고, 일정 크기와 합금조성에서 Pt과 Co 원소들이 각 사이트에 랜덤하게 분포하는 다양한 구조를 생성시킨 후 각 구조에 대한 안정도를 식 (2)에 정의된 응집에너지를 제일원리로 계산하여

비교하였다.

$$E_{coh}[Pt_xCo_y] = \left( \frac{E_0[Pt_xCo_y] - xE_0[Pt(g)] - yE_0[Co(g)]}{x+y} \right) \quad \text{식 (2)}$$

여기서  $E_{coh}[Pt_xCo_y]$ 는 주어진 합금 조성비에서의 원자당 응집에너지를 나타내고,  $E_0[Pt_xCo_y]$ 는 제일원리로 계산된  $Pt_xCo_y$ 의 총 에너지를,  $E_0(Pt,g)$ ,  $E_0(Co,g)$ 는 Pt 및 Co의 기체 상태의 원자당 에너지를 각각 나타낸다.

이 논문에서는 총 원자수가 19개이고 (즉,  $x+y=19$ ) 크기가 0.7 nm 인 촉매 입자에 대한 구조적 연구를 진행하였다. 모델 촉매의 사이트는 꼭지점 (vertices), 모서리 (edge), 중심부 (core) 등 주변의 국부적 대칭성에 따라 세부적으로 구분되며, 그 표면은 총 8개의 (111) 면으로 구성되어 있다. 각 사이트별 최 근접 원자수 (nearest neighbor atoms)를 그림에 함께 표시하였다.

## 2.2 제일원리 계산

Co의 합금 조성비에 따른 각 구조의 응집에너지를 계산하기 위해, VASP 라는 프로그램을 이용하였다<sup>3)</sup>. 코어에 존재하는 전자는 PAW (Projector Augmented Wave) 로 묘사되었고<sup>4)</sup>, 외각 전자의 교환상관성 (exchange-correlation) 에너지는 GGA (Generalized Gradient Approximation)로 근사된 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 방법을 이용하였다<sup>5)</sup>. 계산된 에너지 값의 정밀도를 높이기 위해 Plane wave basis 함수를 이용하여 Kohn-Sham 함수를 350 eV 까지 전개하였으며,  $10^{-4}$  eV 오차범위 내에서 수렴

하도록 하였다. 모델 시스템 주위에는 약 13Å 두께의 진공을 삽입한 후 주기적 경계 (Periodic Boundary) 조건을 3차원의 모든 방향으로 적용하였다. 주기적 경계조건으로 나타나는 이미지들 간의 상호작용은 충분한 진공두께로 인하여 무시할 정도로 미미하게 작용함을 에너지 계산으로 확인하였으며, 사용된 k-point 값은  $1 \times 1 \times 1$  이다.

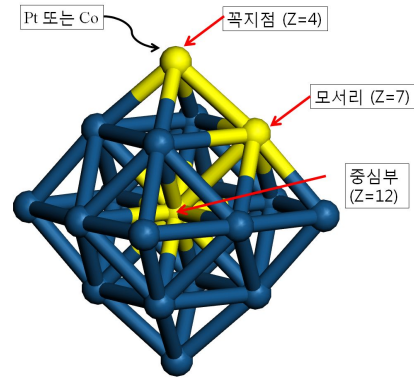


그림 2. Pt 및 Co의 촉매 입자의 구조 (Z는 최 근접 원자의 수)

## 2.3 제일원리 전산을 이용한 Core-Shell $Pt_xCo_y$ 의 구조 예측

$Pt_xCo_y$ 의 안정한 구조를 이해하기 위해, 총 76 개의 모델을 Co의 합금 조성 (y 값)에 따라 생성하였으며, 상대적 안정도는 (식 2)를 이용하여 비교하였다. Co 원자가 1개인 경우 ( $y=1$ )에는 3가지의 구조만 고려됨에 비해, 조성이 이보다 큰 경우, Pt와 Co 원자의 분포의 경우의 수는 급격하게 증가하게 된다. 예를 들면 그림 3은  $y=8$  일 경우 가능한 구조의 몇 가지 예를 도시한 것이다.

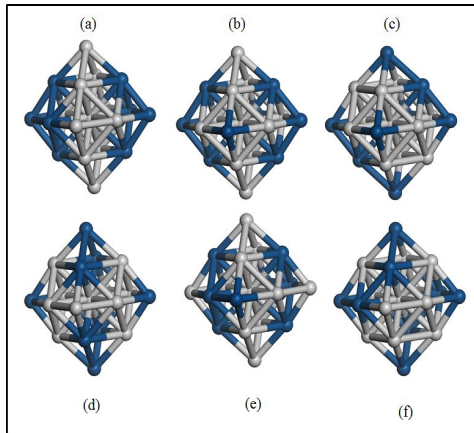


그림 3. 다양한  $Pt_xCo_y$  농도에서의 나노합금 구조, (푸른색은 Co, 흰색은 Pt를 나타낸다)

### 3. 결과 및 토론

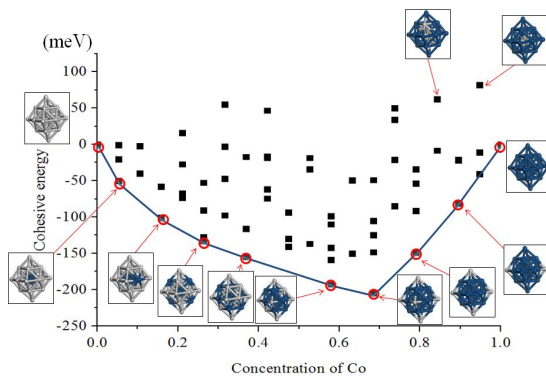


그림 4. 다양한 농도에서의 에너지

그림 4는 76개의 구조들에 대해 제일원리로 계산된 응집에너지를 도시한 것이다. 그림에 나타난 것처럼, 일정량의 Co 조성에 대해 다양한 형태의 구조가 있으며, 응집 에너지는 그 구조에 민감하게 의존함을 알 수 있다. 계산된 응집에너지를 통해서 가장 안정한 구조는 소위 에너지 컨벡스 헐 (Convex Hull)을 통해 알 수 있는데<sup>6)</sup>, 이는 화학 퍼텐셜 (chemical potential)의 변화에

따른 (자유) 에너지를 최소화하는 구조를 열역학적으로 선별하는 방법이며, 단순히 각 조성에서의 가장 안정한 구조를 의미하지는 않는다. 그림 5는 에너지 컨벡스 헐로 발견한 열역학적으로 가장 안정한 구조에 대해 표면에 존재하는 Pt과 Co 원자 수의 비를 나타낸 것이다. 이 결과는 Co 원자가  $Pt_xCo_y$ 의 표면보다는 내부에 존재하려는 경향이 강하다는 것을 제시한다. 이는 Pt과 Co의 상대적 표면에너지 차이로부터 알 수 있다. 실험적으로 측정된 값은 Pt과 Co의 표면 에너지는 각각 ( $2.489 \text{ J/m}^2$ ) 와  $2.522 \text{ (J/m}^2)$  로서 Co가 더 크다. 나노 스케일 입자는 벌크에 비해 표면적의 비중이 상대적으로 매우 높음을 볼 때, 표면 에너지가 작은 Pt이 최외각 Shell 에 존재하는 것이 열역학적으로 더 안정하게 됨을 유추할 수 있다. 또한 Co는 Pt의 전자구조를 변화시켜 산소결합에너지를 낮추어 연료전지에서의 산소환원 반응 활성도를 높인다는 것이 알려져 있다<sup>7,8)</sup>. 본 연구의 결과는 그러한 실험적, 이론적 관찰과 잘 일치 한다. 하지만, 이러한 구조가 진공이 아닌, 산화분위기에서도 잘 유지되는 가는 의문이다. 왜냐하면, Co와 산소와의 반응이 Pt보다 훨씬 강함이 알려져 있기 때문이다. 그러므로, 실제 연료전지 구동 시 존재하는 산소는 내부의 Co를 표면으로 편석시킬 가능성이 상당히 높다. 일단 Co 편석이 될 경우, 촉매의 표면이 빠르게 Co산화물로 바뀔 가능성이 높기 때문에 촉매의 활성도와 내구성은 동시에 열화 될 것이다. 산소 분압의 변화에 대한  $Pt_xCo_y$ 의 구조에 대한 분석은 본 연구 이후에 계속 진행될 예정이다.

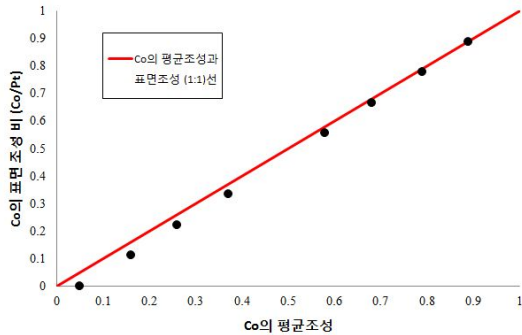


그림 5. Co의 평균조성비에 따른 Pt과 Co의 표면 분포

### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술 개발사업(20113020030020) 및 에너지기술연구원(1415120598) 과제의 일환으로 수행되었습니다.

### 참고 문헌

1. Tang, L.; Han, B.; Persson, K.; Friesen, C.; He, T.; Sieradzki, K.; Ceder, G. J. *Am. Chem. Soc.* 132, 596, 2010
2. Vojislav R. Stamenkovic, Ben Fowler, Bongjin Simon Mun, Guofeng Wang, Philip N. Ross, Christopher A. Lucas, Nenad M. Markovic', *Science*, 315, 493, 2007
3. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996)
4. P. E. Blochl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, 50, 17953-17979, 1994
5. J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 - 3688, 1996
6. B. C. Han, A. Van der Ven, G. Ceder, and

- Bing-Joe Hwang, *Physical Review B*, 72, 205409, 2005
7. Chen, S.; Sheng, W.; Yabuuchi, N.; Ferreira, P. J.; Allard, L. F.; Shao-Horn, Y., *J. Phys. Chem. C*, 113, 1109-1125, 2009
8. Stamenkovic, V.; Mun, B. S.; Mayrhofer, K. J. J.; Ross, P. N.; Markovic, N.; Rossmeisl, J.; Greeley, J.; Nørskov, J. K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 2897-2901, 2006