

## 결정 구조가 PtFe 산소 발생 반응 전기 화학적 촉매에 미치는 영향

정원석

전산재료연구실, 재료공학부, 서울대학교, 서울시 관악구 대학동 서울대학교공과대학  
E-mail: hansw@snu.ac.kr

<https://nano.edison.re.kr/> 에서 제공하는 Linear Combination of Atomic Orbitals 기반 Density Functional Theory 전자구조계산 SW을 이용하여 정렬된 FCC 결정구조의 PtFe와 원자의 배열이 무질서한 PtFe의 산소 발생 반응의 과전압을 알아보았다. 화학 반응에 참여하는 정렬된 FCC PtFe의 표면 방위는 표면 에너지 계산을 통해 (111) 면으로 설정하였다. 과전압 값은 산소 발생 반응의 각 단계의 자유 에너지 변화를 계산하여 양의 반응 에너지이다. 과전압 측정 결과 정렬된 FCC 결정구조의 PtFe와 원자의 배열이 무질서한 PtFe의 과전압은 각각 0.623875eV, 0.603118eV 이다.

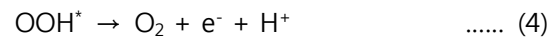
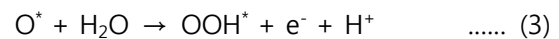
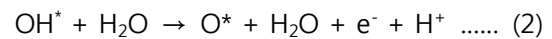
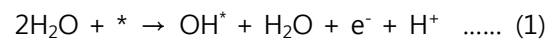
### INTRODUCTION

인류의 에너지원인 화석연료는 고갈 위험과 환경오염의 한계를 안고 있다. 이에 따라 대체 에너지원 개발이 시급하다. 여러 후보 중 수소 가스를 이용한 수소 에너지는 탄소를 발생 시키지 않아 공해를 거의 유발하지 않으며, 수소 가스 공급원인 물이 사실상 무한정해 유력한 차세대 에너지원 후보로 떠오르고 있다. 수소 에너지가 진정한 의미의 차세대 에너지원이 되려면 수소를 얻는 과정에서도 마찬가지로 공해를 발생시키지 않아야 한다. 이에 가장 적합한 방법이 태양광을 이용한 전기화학적 물 분해이다.

물 분해의 전반적인 과정은 산소 발생 반응과 수소 발생 반응의 두 개의 반쪽 반응으로 구성되어 있다. 열역학적으로 계산한 물분해의 필요 전압은 표준상태(상온, 1기압, pH 0)에서 1.23V 이다. 그러나 실제 상황에서는 저항의 발생 등 여러 가지 원인에 의해 과전압( $\eta$ , overpotential)이 발생한다. 과전압은 음극의 수소 발생 반응에서 보다 양극의 산소 발생 반응에서 크게 발생한다. 이는 수소 발생 반응에는 전자 2개가 관여된 반면 산소 발생 반응에는 전자 4개가 관여되어 있기 때

문이다. 현재 산소 발생 반응의 과전압을 충분히 낮추지 못해 태양광을 통한 수소 생산이 요원한 상황이다. 따라서 적절한 촉매를 통해 산소 발생 반응의 과전압을 감소시켜 물분해에 필요한 전압을 열역학적 최소전압인 1.23V 에 가깝게 낮출 필요가 있다.

물 분해 반응에서 과전압이 야기하는 산소 발생 반응은 여러 단계에 걸쳐 일어나는데 반응의 각 단계는 다음과 같다. [1]



(1)-(4) 단계의 깃스 자유 에너지는 다음과 같이 계산할 수 있다. [1]

$$\Delta G_1 = \Delta G_{\text{OH}} - eU + \Delta G_{\text{H}^+}(\text{pH}) \quad \dots (5)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_{\text{O}} - \Delta G_{\text{OH}} - eU + \Delta G_{\text{H}^+}(\text{pH}) \quad \dots (6)$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_{\text{OOH}} - \Delta G_{\text{O}} - eU + \Delta G_{\text{H}^+}(\text{pH}) \quad \dots (7)$$

$$\Delta G_4 = 4.92[\text{eV}] - \Delta G_{\text{OOH}} - eU + \Delta G_{\text{H}^+}(\text{pH}) \quad \dots (8)$$

식 (5)-(8)에서 U는 표준상태에서 정상 수소 전극(normal hydrogen electrode, NHE)에 대해 측정된 퍼텐셜이다.

현재 사용되는 물 분해 반응의 촉매 중 과전압을 낮추는데 가장 효율적인 것은 Pt이다. 그러나 Pt는 희소 금속의 특성상 가격이 매우 비싸며 제조 과정이 까다롭다. 따라서 수소 에너지의 대량 생산과 상용화가 가능한 환경 친화적이며 값싼 고효율 촉매의 개발이 필요하다. 본 실험에서는 Pt와 Fe가 1 대 1 로 결합한 PtFe의 산소 발생 반응 촉매로서의 역할을 분석했다. 분석은 정렬된 FCC 결정 구조를 이루고 있는 PtFe(이하 o-PtFe)와 원자의 배열이 무질서한 PtFe(이하 d-PtFe)의 두 가지 경우에 대해 실시해 PtFe의 구조가 촉매 역할에 미치는 영향을 알아보았다

#### CALCULATION METHODS

Linear Combination of Atomic Orbitals 기반 Density Functional Theory 전자구조계산 SW를 통해 계산을 수행하였다. 해당 소프트웨어에서 일반화된 기울기 근사법(GGA)과 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 교환 상관관계 모수화 방법(exchange-correlation parameterization)을 사용한 밀도범함수이론(Density functional theory, DFT)을 계산했다. [2][3] 소프트웨어에 내장된 pseudopotential을 사용하였으며 MeshCutoff를 36.7493 Ry(=500eV)로 설정하였다.

#### RESULTS AND DISCUSSION

##### ● 표면 방향 설정

정렬된 o-PtFe는 FCC 결정구조를 갖는다. 산소 발생 반응은 PtFe 촉매의 표면에서 이루어지므로 본격적인 깃스 자유에너지 계산 전에 o-PtFe 표면의 방향을 설정할 필요가 있다. 각 방향에 따른 표면의 모습은 Fig. 1.과 같으며 이에 따른 표면 에너지와 원자 당 표면 에너지를 Table 1.에 나타내었다.

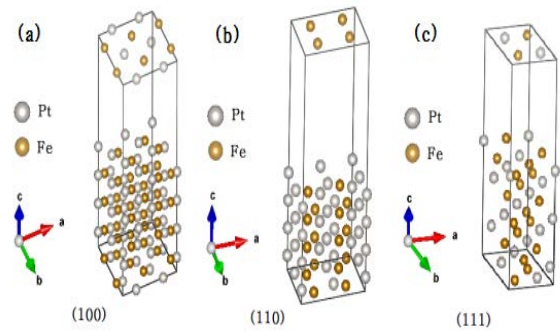


Fig. 1. FCC PtFe의 방위에 따른 표면의 모습 (a) (100)면 (b) (110)면 (c) (111)면

방향	표면 에너지(eV)	원자 당 표면 에너지 (eV/formula unit)
(100)	-447.31	-13.9784
(110)	-205.17	-12.8231
(111)	-906.554	-14.1649

Table 4. FCC PtFe의 표면 방위에 따른 표면 에너지와 원자 당 표면 에너지

계산 결과 (111) 면의 표면 에너지가 가장 낮다. 이에 따라 (111)면이 FCC o-PtFe의 가장 안정한 면이며 가장 걸으므로 들어날 가능성이 높다는 결론을 내렸다. 따라서 (111) 면을 지정하여 계산을 수행하였다. o-PtFe와 d-PtFe의 원자 배열은 Fig. 2.와 같다.

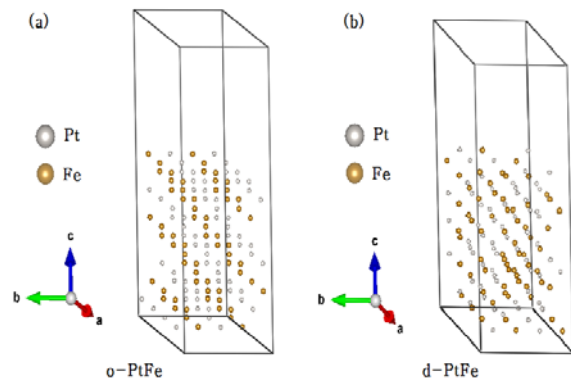
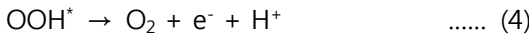
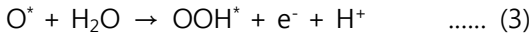
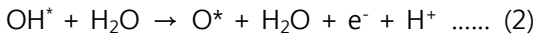
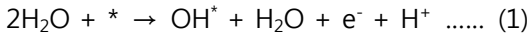


Fig. 2. PtFe의 원자 배열 (a) o-PtFe (a) d-PtFe

● 산소 생성 반응의 자유에너지

산소 생성 반응의 각 단계는 식 (1)-(4)와 같다.



식 (1)-(4)의 자유 에너지는 식 (5)-(8)로 계산할 수 있는데, 각 단계의 계산은 다음과 같은 과정으로 이루어진다. 예를 들어 식 (1) 반응의 자유 에너지를 계산하면 생성물인 OH\*(OH가 촉매 표면과 반응한 형태), H<sub>2</sub>O, e<sup>-</sup>(전압과 관련), H<sup>+</sup>(pH와 관련)의 자유에너지를 계산하고 이 값에서 2H<sub>2</sub>O와 \*(촉매)의 자유에너지를 뺀 값이다. 계산에서 pH를 0 이라 가정했으므로 H<sup>+</sup>와 관련된 자유에너지는 0 이다.

OH\*의 형태는 Fig. 3.과 같이 나타나며 Linear Combination of Atomic Orbitals 기반 Density Functional Theory 전자구조계산 SW를 통해 OH\*의 반응 에너지를 구할 수 있다. 마찬가지로 o-PtFe와 d-PtFe에 대해 O\*와 OOH\*의 에너지를 구할 수 있다. 이 값과 알려져 있는 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, e<sup>-</sup>의 자유에너지 값을 이용해 계산하면 각 단계의 자유에너지 변화를 알 수 있으며 이 값을 사용해

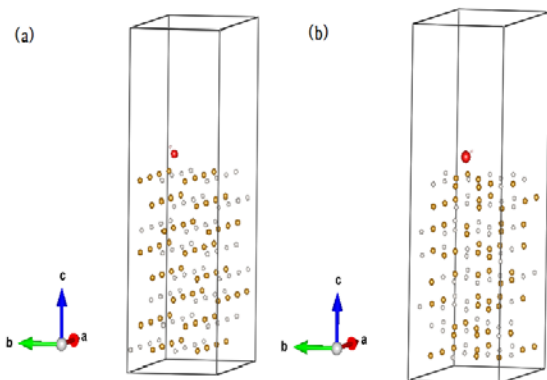


Fig. 3. PtFe 표면과 OH\*의 반응(OH\*) 에너지 계산 (a) o-PtFe (b) d-PtFe

자유에너지 (eV)	o-PtFe	d-PtFe
표면 에너지	-906.554	-897.988
O*	-911.916	-903.071
OH*	-916.92	-908.369
OOH*	-920.215	-911.67
H <sub>2</sub> O	-14.026	-14.026
H <sub>2</sub>	-6.718	-6.718

Table 5. o-PtFe와 d-PtFe에 대한 반응물과 생성물의 자유에너지 계산값

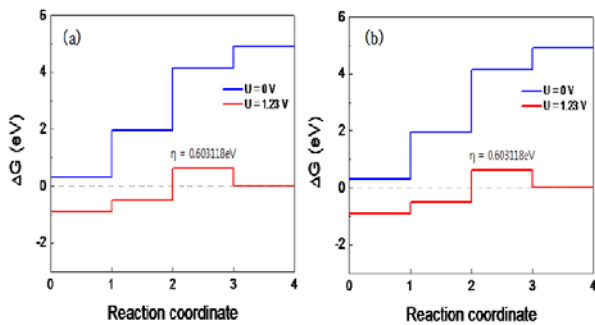
단계	반응 에너지, 0V (eV)	반응 에너지, 1.23V (eV)
1	0.301136	-0.92886
2	1.945763	-0.51424
3	4.313875	0.623875
4	4.92	0

Table 6. o-PtFe 촉매를 사용했을 때 0V 전압과 1.23V 전압에서 각 단계의 에너지 계산값

단계	반응 에너지, 0V (eV)	반응 에너지, 1.23V (eV)
1	0.285932	-0.94407
2	2.224864	-0.23514
3	4.293118	0.603118
4	4.92	0

Table 7. d-PtFe 촉매를 사용했을 때 0V 전압과 1.23V 전압에서 각 단계의 에너지 계산값

각 단계에서 반응 에너지를 구할 수 있다. Table 3.과 Table 4.에서 1.23V 전압을 걸었을 때 3 단계의 반응 에너지가 양수임을 확인할 수 있다. 따라서 3 단계 반응의 반응 에너지가 산소 발생



반응의 과전압이다. o-PtFe 촉매와 d-PtFe 촉매의 산소 발생 반응의 단계 별 반응 에너지를 그림으로 나타내었다.

실험 결과 o-PtFe와 d-PtFe 촉매의 과전압은 각각 0.623875eV, 0.603118eV로 큰 차이를 보이지 않았다. 과전압의 차이를 야기할 수 있는 o-PtFe와 d-PtFe의 특성 구조는 Fe-Pt의 결합 길이와 원자 구조의 영향을 들 수 있다. 실험 결과 o-PtFe와 d-PtFe의 과전압 값이 크지 않아 과전압은 Fe-Pt의 결합길이나 원자 구조 보다 전자구조에 의해 크게 영향을 받는 것으로 생각할 수 있다.

## CONCLUSION

Linear Combination of Atomic Orbitals 기반 Density Functional Theory 전자구조계산 SW를 통해 일반화된 기울기 근사법(GGA)과Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 교환 상관관계 모수화 방법(exchange-correlation parameterization)을 사용한 밀도범함수이론(Density functional theory, DFT) 계산해 정렬된 FCC 결정구조의 PtFe와 원자의 배열이 무질서한 PtFe의 산소 발생 반응의 정렬된 o-PtFe의 표면 방위는 표면 에너지가 가장 낮

은 방위인 (111) 면을 잡아서 계산을 하였다. 과전압을 알아보았다. 화학 반응에 관여하는 과전압 측정 결과 o-PtFe와 d-PtFe의 과전압은 각각 0.623875eV, 0.603118eV 이었다. 과전압 값이 크게 다르지 않음을 볼 때 과전압은 Fe-Pt의 결합 길이나 원자 구조 보다 전자구조에 의해 크게 영향을 받음을 알았다.

## ACKNOWLEDGEMENT

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2012-M3C1A6035302)

## REFERENCES

- [1] Michal Bajdich and Alexis T. Bell, Theoretical Investigation of the Activity of Cobalt Oxides for the Electrochemical Oxidation of Water, Journal of American Chemical Society 2013, 135, p13521–p13530
- [2] Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters, 1996. 77(18): p. 3865-3868.
- [3] Hammer, B., L.B. Hansen, and J.K. Nørskov, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. Physical Review B, 1999. 59(11): p. 7413-7421.