

범밀도함수론을 이용한 백금, 팔라듐, 니켈, 크롬과 수소반응성 연구

김태완¹ · 박태성¹ · 정연성^{2*} · 강영진² · 이택홍^{1†}

¹호서대학교 화학공학과, ²호서대학교 안전공학과

Dynamics Study with DFT(Density Functional Theory) Calculation for Metal with a few Peripheral Electrons

TAEWAN KIM¹, TAESUNG PARK¹, YEONSUNG JUNG^{2*}, YOUNGJIN KANG², TAECKHONG LEE^{1†}

¹Hoseo Univ. Chungcheongnam-do Asan-si, Baebang-up Hoseo-ro, 79-gil, 20. Chemical Engineering

²Hoseo Univ. Chungcheongnam-do Asan-si, Baebang-up Hoseo-ro, 79-gil, 20. Safety Engineering

Abstract >> To study catalytic activity and hydrogen embrittlement of Pd, Pt, Ni, and Cr in fuel cell electrode, we used density-functional theory. The calculation tools based electron density give much shorter calculation time and cheap costs. Maximum of bond overlap populations of each metal are 0.6539eV for Pd-H, 0.6711eV for Pt-H, 0.6323eV for Ni-H, 0.6152eV for Cr-H. Electron density of Cr has strongest in related metals, which shows strong localization of electron, implying anti hydrogen embrittlement behaviors.

Key words : Catalytic activity(촉매활성도), Hydrogen(수소), Hydrogen embrittlement(수소반응성), Electron density(전자밀도), Density-functional theory(범밀도함수론)

1. 서 론

연료전지 및 수전해 장치와 같은 차세대 에너지 관련 설비에는 나노 사이즈의 Pt, Pd, Ni 등이 첨가된 합금 촉매가 연구되고 있다. 연료전지에서 금속 촉매의 사용은 브라운대 연구팀이 개발한 연료전지에서 에너지를 생산하는 반응을 Pd를 사용하여 활성 표면을 넓히는 방법을 고안해 냈다. 미국 펜 실베이니아 주립대학의 연구자들은 효율적이지 않은 높은 표면적을 가지는 스테인리스 브러시 음극들과 Pt촉매를 사용하는 탄소 음극들을 교체하는 방법을 발견하

였고, 로체스터 대학 연구진도 Pt 나노와이어를 만들어 연료전지에 사용하였다. 이와 같이 수많은 연구와 실험으로 연료전지에 많이 사용되는 Pt촉매의 고가인 단점을 보완하기 위해 Pt를 대체하는 방법으로 Pd촉매에 대해 많은 노력을 하였으며, 기존 Pd촉매에 비하여 40%가량 더 큰 표면적을 가지는 4.5nm 사이즈의 나노촉매도 개발하여 시험하고 있다¹⁾.

또한 최근 연구발표에 따르면 속이 빈 Pt와 Ni로 구성된 다면체 나노프레임 구조의 나노촉매를 개발해냈다. 알카리 전해조에 사용되는 C-Pt구조보다 저렴하면서 Pt를 프레임 외부에 위치시켜 적은 Pt로도 많은 효과를 얻을 수 있었다. 이 나노프레임은 산소와 수소의 산화 환원 반응에서 요구되는 많은 양의 백금의 양을 줄일 수 있어 촉매 설계에 취약점을

[†]Corresponding author : taecklee@hoseo.edu

[접수일 : 2014.5.26 수정일 : 2014.6.29 게재확정일 : 2014.6.30]

Copyright © 2014 KHNES

보안해주어 비용절감을 가져다 주는 동시에 활성도는 증가시켰다²⁾.

하지만 현재 사용 되어지고 있는 합금 촉매들은 수소에 의한 취성이나 수소에 의한 구조약화 등에 취약하다. 이에 따라 현재 금속의 수소 취성에 관하여 수행된 많은 연구를 통하여 상당한 진전이 이루어 졌지만 여전히 많은 부분이 이해되지 못하고 있다.

수소취성은 원자상 수소에 의해 생기는 강의 취성 현상으로 금속 제작 과정이나 용접, 음극반응, 전기 도금과 같은 금속가공 공정 중에 금속격자 속으로 녹아들거나 금속내의 미세한 틈으로 원자상 수소가 침투하여 금속 내부에서 발생하는 수소취성과 외부로부터 수소가 지속적으로 공급되고 이로 인해 일어나는 외부 요인에 의해 일어나는 현상으로 이해되고 있다. 이러한 수소취성 현상을 이해하기 위하여 몇 가지의 유력한 이론들이 제시 되어 있다. 금속내부 수소가스압력에 의한 결합, 수소원자의 금속 표면 흡착, 수소에 의한 금속 결합력저하, 수소 화합물설 등이 있으며 금속내부 수소가스압력에 의한 결합설은 가공 과정이나 생산과정에서 침투된 수소원자가 금속내부의 공극점(Vacancy)에서 수소 분자를 형성 하고 금속내부에 수소가스가 모여 압력이 상승하여 금속의 크랙이 성장한다는 설이다. 수소원자의 금속 표면 흡착설은 금속표면의 크랙에 외부로부터 유입 된 수소가 흡착되어 크랙의 성장방지를 위한 표면에너지를 감소시켜 크랙의 성장을 돕는다는 설이다.

수소에 의한 금속 결합력 저하설은 금속에 침투한 수소원자 금속원자 상호간의 결합을 약화 시켜 수소 취성 현상이 일어난다는 설이다. 수소 화합물설은 수소원자가 금속 표면이나 금속 내부에 침투하여 금속내부의 성분과 결합하여 금속격자의 강도를 약화 시켜 쉽게 깨지거나 부서지기 쉽도록 약화 시킨다는 설이다. 이러한 유력한 이론들 가운데 금속내부 수소가스압력에 의한 결합설이 가장 유력한 것으로 보여지며 Fig. 1과 같은 Blister나 Void의 생성에 대한 설명으로 자주 사용된다³⁻⁴⁾.

촉매의 현상과 수소취성을 연구하고자 하는 것이 목적이며 이를 위하여 화합물의 전자 구조 및 전자 상태를 근사적으로 계산하여 합금 등의 물성평가, 불순물에 의한 이상현상 연구, 합금 및 기타재료의 안정성과 특성예측, 전지등의 전자상태와 화학결합의 이론적인 유추등과 같은 다양한 분야에서 응용되어지고 있는 분자 궤도법과 Born-Oppenheimer의 근사를 바탕으로 Hatrie-Fock-Slater의 근사를 이용하는 분자 궤도 계산법을 응용하였다. 본래 분자 궤도법은 몇몇 유기물을 제외하면 대부분의 무기물에는 적용하기에는 많은 오차가 있었다. 하지만 최근에는 계산기와 같은 연산장비의 비약적인 발달로 계산의 시간단축과 간편화가 되면서부터 이론적 근사들을 사용하여 정확도가 높은 계산이 가능하게 되었다⁵⁾.

본 연구에서는 연료전지 및 수전해 시스템의 합금 촉매로 사용 되어 지는 Pt, Pd, Ni과 금속의 수소취성을 방지하기 위하여 합금의 기본재료로 많이 사용되는 Cr을 반응성 및 결합력의 척도로 사용되는 유효공유결합성(Bond Overlap Population, B.O.P) 값을 Pt-H, Pd-H, Ni-H, Cr-H의 시스템을 간단한 모델로 계산하여 D.F.T (Density Functional Theory)을 통하여 비교 및 분석하여 수소 취성 및 수소원자와의 반응성에 대하여 비교 및 분석 하고자 한다.

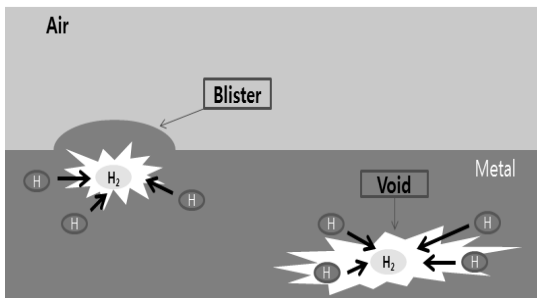


Fig. 1 Qualitative picture for hydrogen embrittlement in metal lattice

2. 이론 및 계산

Bond-oppenheimer approximation을 이용하여 전자의 운동과 핵의 운동을 분리한다. 즉 분자의 파동함수에서 전자의 파동함수와 핵 부분의 파동함수로 분리한다. 이는 핵의 무게가 전자의 무게보다 상대적으로 무겁기 때문이다. 이를 수식으로 표시하면 식(1)과 같다. 식(1)의 r 와 R 은 각각 전자와 핵 거리의 함수이다.

$$\psi_{\text{분자}}(\vec{r}_i \cdot \vec{R}_j) = \psi_{\text{전자}}(\vec{r}_i \cdot \vec{R}_j) \cdot \psi_{\text{핵}}(\vec{R}_j) \quad (1)$$

식(2)는 다중전자계의 슈레딩거 방정식이고 식(2)의 C_{ij} 는 계수이며, X_i 는 개개원자의 궤도에 해당하는 기저파동함수이다

$$\phi_i = \sum_i C_i X_i \quad (2)$$

이 때 N 개의 전자들이 상호작용하는 계의 해밀토니안은 식(3)과 같이 주어진다.

$$H = T + V_{\text{ext}} + V_{\text{ee}} \quad (3)$$

식(3)에서 T , V_{ext} , V_{ee} 는 각각 운동에너지, 외부 포텐셜, 전자상호작용에너지를 뜻하며 운동에너지는 식(4), 전자상호작용에너지는 식(5)와 같다.

$$\sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (4)$$

$$\sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

우리는 여기서 원자 단위를 사용하여 식을 더욱 간단하게 표시하였다.

ab-initio 방법을 통하여 N -전자파동함수를 구해야 하지만 이는 대부분의 경우 시간과 노력이 많이 요구되는 부분이며 어떤 경우에는 계산결과가 무의미해 지는 경우도 있으므로 여기에서는 범밀도 함수를(DFT) 이용한다.

Hoheuberg과 Kohn은 전자밀도를 이용하여 전자가 상호작용 하는 계의 6기저상태를 기술 할 수 있다는 가설을 이용하면 외부 포텐셜은 전자밀도를 상수를 제외하고는 결정이 되므로 그 밀도에 해당하는 총에너지 $E_V(\rho)$ 는 식(6)으로 표시되며 식(6)의 $F(\rho)$ 는 식(7)로 나타내어진다.

$$E_V(\rho) = \int dr \rho(r) V_{\text{ext}}(r) + F(\rho) \quad (6)$$

$$F(\rho) = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + T(\rho) + Exc(\rho) \quad (7)$$

식(7)에서 첫째항은 고전적인 쿨롱에너지(하트리 에너지) $T(\rho)$ 와 운동에너지 $E_{\text{xc}}(\rho)$ 는 교환-상관에너지가 된다. 따라서 $F(\rho)$ 는 $V_{\text{ext}}(r)$ 과 무관하게 풀 수 있는 보편적인 함수가 된다. 한편 Kohn과 Sham은 운동에너지 항을 상호작용하지 않는 계의 운동에너지항 $T'(\rho)$ 로 근사하고 둘의 차이를 E_{xc} 에 포함시켜 단일 전자 방정식으로 표현하면 식(8)과 같고, 이를 Kohn-Sham 방정식이라 한다. 밀도는 식(9)와 같다.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)\right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (8)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (9)$$

식(8)에서 $V_{\text{eff}}(r)$ 는 $V_{\text{ext}}(r) + V_H(r) + V_{\text{xc}}(r)$ 이며 유효포텐셜을 나타낸다. 식(10) 하트리 포텐셜 V_H 와 식(11) 교환상관 포텐셜 V_{xc} 는 다음 식으로 표현된다.

$$V_H(r) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (10)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (11)$$

위의 두식은 서로 의존하므로 자체 충족적으로 풀다. 즉 $\rho(r)$ 를 추정하고 새로운 $\rho(r)$ 을 계산한다. 이 과정을 반복하여 입력과 출력밀도의 차이가 일정 기준안에 들어오면 계산을 멈춘다.

$$\frac{3}{2} \left(\frac{4\pi\bar{\rho}}{3} \right)^{1/3} V_c \Rightarrow 3 \left[\frac{3}{4\pi} \bar{\rho}_j(r) \right]^{1/3} \Rightarrow V_{xc} = -3\alpha \left[\frac{3}{8} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (12)$$

교환 상관 포텐셜은 식(12)로 근사한다. 시스템내의 전하이동과 화학결합을 계산하기 위해서 Mulliken 밀도 분석을 사용한다. 1번째 궤도의 겹치기밀도 Q_{ij}^I 은 식(13)과 같이 정의되며 식(14)는 1번째 원자의 궤도 함수 밀도를 나타낸다.

$$Q_{ij}^I = c_i c_j S_{ij} \quad (13)$$

$$Q_i = \sum_j \sum_l f_l Q_{ij}^I \quad (14)$$

원자 A의 유효전하 Q_A 와 이온 결합의 척도로써 사용될 수 있는 Net charge N_A 는 다음과 식(15)같이 정의되며 식(15)의 Z_A 는 원자 A의 원자번호를 나타낸다.

$$Q_A = \sum_{i \in A} Q_i N_A = Z_A - Q_A \quad (15)$$

원자 A와 원자 B 사이의 공유 결합의 척도로 사용되는 유효 공유 결합성은 다음과 같이 식(16)으로 계산된다.

$$Q_{AB} = \sum_I f_I Q_{AB}^I \rightarrow Q_{AB}^I = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} Q_{ij}^I \quad (16)$$

다음의 이론적인 계산 절차에 따라 얻어진 유효공유 결합성의 분석을 통하여 물질간 결합의 생성과 결합강도, 반응성의 정도를 예측할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

먼저 수소와의 유효공유결합성(Bond Overlap Population_B.O.P)를 아래의 그림에서 확인하였다.

B.O.P가 가장 높은 부분의 순으로 보면 Pt-H > Ni-H > Pd-H > Cr-H 순으로 볼 수 있으며 백금이 1.5Å에서 가장 높은 값을 보인다. 이는 백금이 수소와의 반응성이 가장 높은 것을 알아낼 수 있고 수소취성에 가장 취약하다는 걸 유추 할 수 있다. 이것으로 보아 B.O.P가 작을수록 수소와의 반응성이 적다는 것을 알 수 있다. 이에 따른 파동함수의 결과를 다음 Table 2에서 확인할 수 있다.

Table 2에서 보는 바와 같이 HOMO와 LUMO에

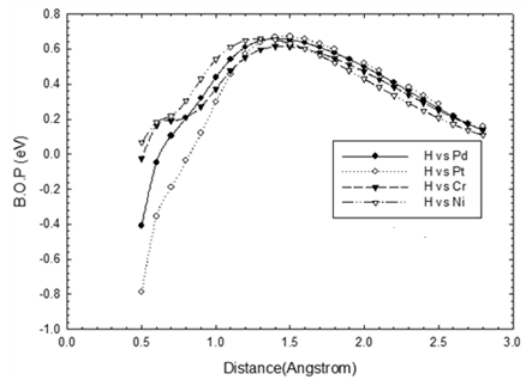


Fig. 2 B.O.P change between Pt, Pd, Ni, Cr metal and hydrogen

Table 1 Bond overlap population data for metal-hydrogen atom at its separation distance (1.5Å)

Binding Atoms	Pt-H	Pd-H	Cr-H	Ni-H
Distance(Å)	1.5	1.5	1.5	1.5
B.O.P(eV)	0.6711	0.6539	0.6152	0.6323

Table 2 HOMO, LUMO and Electron density at maximum B.O.P between metals (Pt, Pd, Ni and Cr) and hydrogen

결합	HOMO	LUMO	Electron Density
Pt-H			
population (HOMO)	E(40) 0.1840 EV (1 s) 0.0029 (2 s) 0.0000 (2 2s)-0.0001 (2 2p)-0.0003 (2 3s) 0.0000 (2 3p)-0.0001 (2 3d)-0.0001 (2 4s) 0.0000 (2 4p)-0.0005 (2 4d) 0.0027 (2 4f) 0.0016 (2 5s) 0.0000 (2 5p) 0.0007 (2 5d) 0.9658 (2 5f) 0.0127 (2 5g) 0.0147		
Pd-H			
population (HOMO)	E(24) -0.9675 EV (1 s) 0.0549 (2 s) 0.0000 (2 2s)-0.0001 (2 2p) 0.0000 (2 3s) 0.0000 (2 3p) 0.0000 (2 3d)-0.0001 (2 4s)-0.0003 (2 4p) 0.0002 (2 4d) 0.4223 (2 5s) 0.4988 (2 5p) 0.0243		
Ni-H			
population (HOMO)	E(15) 0.1757 EV (1 s) 0.0047 (2 s) 0.0000 (2 2s)-0.0002 (2 2p)-0.0001 (2 3s) 0.0000 (2 3p) 0.0000 (2 3d) 0.7105 (2 4s) 0.2656 (2 4p)-0.0005 (
Cr-H			
population (HOMO)	E(13) 1.6309 EV (1 s) 0.0001 (2 s) 0.0000 (2 2s) 0.0000 (2 2p) 0.0000 (2 3s) 0.0000 (2 3p)-0.0001 (2 3d) 0.9688 (2 4s) 0.0310 (2 4p) 0.0002 (

서의 파동함수는 그림과 같이 반결합궤도의 모습이 나타났으며, Pt-H 결합의 Population은 Pt의 5P 궤도에서 분자궤도성분이 가장 많이 포함되어 있다는 것을 볼 수 있고 Pd는 4d & 5s궤도, Ni는 3d궤도, Cr은 3d궤도에서 수소원자와 많은 궤도성분을 분자궤도에 포함시키고 있다. 또한 전자밀도는 Cr원자의 수소부분 전자밀도가 편재화되어 밀집되어 있는 것으로 보아 공유결합성이 약하며 수소취성에 가장 강한 것으로 문헌에 기재되어 있는 것과 동일하다는 것을 확인 할 수 있었다.

마지막으로 수소와 금속들 간의 Net Charge 변화량이다. Net Charge의 결과는 Cr이 가장 크고 다

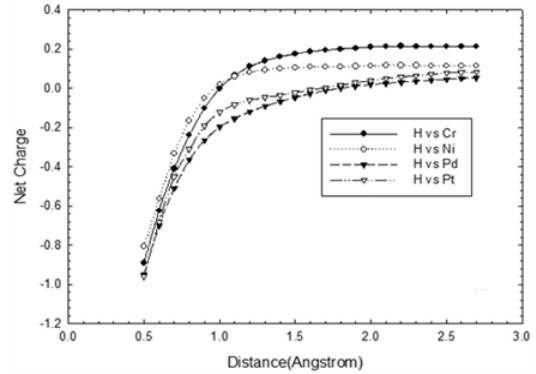


Fig. 3 Net Charge change between metal and hydrogen

Table 3 Net charge data for metal-hydrogen atom at its separation distance (1.5Å)

Binding Atoms	Pt-H	Pd-H	Cr-H	Ni-H
Distance(Å)	1.5	1.5	1.5	1.5
Net Charge	-0.0226	-0.0453	0.1756	0.1047

음으로 Ni>Pt>Pd 순으로 Net Charge가 변하는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 수소생산과 깊게 관련되어 촉매로 사용되는 금속들의 수소와의 반응성을 연구하였다. 반응에서 결정된 공유결합성은 다음과 같다. 수소와 금속간의 반응에서 가장 큰 공유결합성을 나타내는 것은 백금으로 이는 백금의 반응성이 가장 큰 설명의 이유이다 공유결합성의 순서는 수소에 대하여 Pt>Pd>Ni>Cr 순이다. 특히 백금은 백금과 수소사이의 거리가 1.5Å 일 경우 가장 높은 공유결합성을 가진다. 이 거리에서 반응의 상호작용에너지가 가장 크다. 팔라듐은 백금보다는 작고 나노 입자사이의 경우에는 팔라듐의 촉매효율은 백금보다 작다. 각 원소에서 수소와의 반응 시 가장 많이 포함되는 원자궤도 성분은 백금의 5d궤도, 팔라듐은 5s궤도, 니켈은 3d궤도, 그리고 크롬의 경우 3d궤도이다. 성분 기여도는 각각 96.58%, 49.88%, 71.05%, 그리고

96.88% 이다. 팔라듐(4d, 42.23%)의 경우 특이하게 5s궤도의 기여도가 상대적으로 다른 금속에 비하여 크다. 크롬원자는 낮은 공유결합성과 전자밀도의 수소쪽으로 편재화가 상대적으로 다른 금속에 비하여 커서 수소가 크롬을 침투하는 것이 어렵다 이는 수소취성에 강한 내성을 보여주는 것으로 보인다.

References

1. Vismadeb Mazumder and Shouheng Sun "Oleylamine-Mediated Synthesis of Pd Nanoparticles for Catalytic Formic Acid Oxidation" *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131 (13), pp. 4588-4589.
2. R. Wenyu Huang, Huolin L. Xin, Peidong Yang. "Highly Crystalline Multimetallic Nanoframes with Three-Dimensional Electrocatalytic Surfaces" *Science* 21 March 2014 Vol. 343 no. 6177 pp. 1339-1343.
3. J. S. Han and Digby. D. Macdonald. "theoretical Modeling of the Kinetics of External Hydrogen Embrittlement" *Korean Hydrogen and New Energy Society*(2005. 12), Vol. 16, No. 04, pp. 324-333.
4. J. O. Ham, B. K. Kim, and S. H. Lee. "Measurement Method of Sensitivity for Hydrogen Embrittlement of High Strength Bolts" *Kor. J. Met. Mater.*(2011) Vol. 49, No. 1, pp. 1-8.
5. Y. S. Kim. and D. Y. Lee "Quantum Material Design using the DV-X α molecular Orbital Method" *Korean J. Crystallography.*(2005) Vol. 16, No. 1, pp. 30-37.
6. B.Park and R. S. Lakes. "Biomaterials Introduction." Plenum. New York. 1992.
7. R. A. Young. "Biological Apatite vs. Hydroxyapatite at the Atomic Level." *Clinical Orthopedics.* 113 249-60 (1975).
8. J. C. Elliott, P. E. Mackie, and R. A. Young, *Science.* 180 1055-57 (1973).
9. M. I. Kay, R. A. Young, and A. S. Posner. "Crystal Structure of Hydroxyapatite." *Nature.* 204 1050-52 (1964).
10. N. H. de Leeuw. "Local Ordering of Hydroxy Groups in Hydroxyapatite." *Chem. Comm.* 204 1646-47 (2001).
11. D. E. Ellis, *Understanding Chemical Reactivity, Vol. 12 Density Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids, Kluwer Academic Publishers. BOSTON.* 1995.
12. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
13. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A113 (1965).
14. R. O. Jones and O. Gunnarson, *Rev. Mod. Phys.* 61, 689 (1989).
15. C. Herring, *Phys. Rev.* B57, 1167 (1940).
16. J. C. Phillips and L. K. Kleinman, *Phys. Rev.* B116, 287 (1959).
17. M. L. Cohen, *Phys. Rep.* 110, 293 (1984).
18. D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494 (1979).
19. G. P. Kerker, *J. Phys. C* 13 L189 (1980).
20. G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schluter, *Phys. Rev.* B26, 4199 (1982).
21. N. Troullier and J. L. Martins *Phys. Rev.* B43, 1993 (1991).
22. D. Vanderbilt, *Phys. Rev B* 41, 7892 (1990).
23. J. Ihm, Alex Zunger, and M. L. Cohen, 1979, *J. Phys. C* 12, 4409.