



# 제일원리 계산을 활용한 전기화학 촉매 연구

김동연<sup>1,2</sup> 

<sup>1</sup> 울산과학기술원 에너지공학과 에너지 전산재료과학 연구실

<sup>2</sup> 울산과학기술원 신소재공학과

## First-Principles Calculations for Design of Efficient Electrocatalysts

Dong Yeon Kim<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Computational Energy Materials Science Lab, Department of Energy Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan 44919, Korea

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan 44919, Korea

(Received September 17, 2021; Revised September 23, 2021; Accepted September 24, 2021)

**Abstract:** As the recent climate problems are getting worse year after year, the demands for clean energy materials have highly increased in modern society. However, the candidate material classes for clean energy expand rapidly and the outcomes are too complex to be interpreted at laboratory scale (e.g., multicomponent materials). In order to overcome these issues, the first-principles calculations are becoming attractive in the field of material science. The calculations can be performed rapidly using virtual environments without physical limitations in a vast candidate pool, and theory can address the origin of activity through the calculations of electronic structure of materials, even if the structure of material is too complex. Therefore, in terms of the latest trends, we report academic progress related to the first-principles calculations for design of efficient electrocatalysts. The basic background for theory and specific research examples are reported together with the perspective on the design of novel materials using first-principles calculations.

**Keywords:** Electrocatalysts, Energy materials, DFT, First-principles calculation, Water splitting, Fuel cell

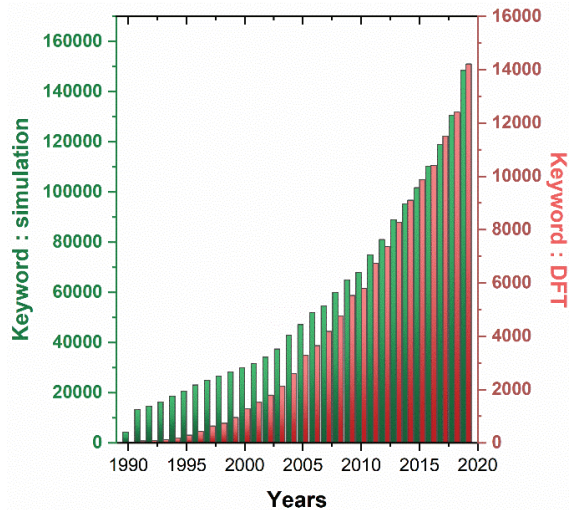
### 1. 서론

수 세기에 걸친 산업혁명과 근래의 4차혁명은 대규모 산업 발전과 고도의 첨단 기술을 이룩해 현 인류의 삶을 향상시켜 왔다. 하지만 수년간의 화석연료 사용은 대량의 온실

가스 발생과 지구 온난화 등의 기후 문제를 수반해 장기적 측면의 삶을 위협하고 있다. 이에 앞으로 건강하고 깨끗한 미래사회를 위해서 화석연료를 대체할 친환경 에너지 기술 개발이 필요한 시점이다. 다행히 현재 우리가 직면한 기후 문제를 해결하고자 태양전지, 풍력에너지, 바이오매스 등 다양한 친환경 에너지 소재와 기술에 대한 관심이 증가하고 있다. 특히, 전기화학 반응을 이용한 물분해 촉매 및 연료전지 소재는 반응 시 에너지 생산과 더불어 물만을 배출하기에 지속 가능한 발전을 실현할 미래 소재로 각광받고 있다 [1-3].

✉ Dong Yeon Kim; [kimdy@unist.ac.kr](mailto:kimdy@unist.ac.kr)

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.  
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.



**Fig. 1.** Annual distribution of the number of papers including the words of simulation and DFT (The result obtained by searching DFT and simulation as keywords at Web of Science, www.webofscience.com).

한편, 고도의 기술 발전에 따른 실험기법의 발달과 정밀도 향상은 수많은 기능성 소재를 창조해 차세대 소재 개발 후보군 공간을 급속도로 확장하였다. 이는 기존 시행착오 접근법인 에디슨적 접근법(Edisonian approach) 방식의 신소재 개발이 곧 한계에 직면함을 시사한다 [4]. 즉, 초고효율의 차세대 소재가 될 수 있는 수억만 개의 소재 중, 원하는 물성을 가진 소재를 단순 반복 실험은 통해 개발하는 방식은 한정된 시간과 자원의 제약으로 더 이상 불가능하다는 것이다. 따라서 직관적인 선택과 경험적인 시행착오 방식에서 벗어나 우리가 원하는 차세대 소재를 단기간에 개발할 수 있는 혁신적인 방법이 필요한 시점이다. 이런 측면에서, 시스템의 전자구조를 기술할 수 있는 이론과 그 이론을 컴퓨터를 활용해 풀 수 있는 전산화학, 특히 제일원리 방법론(first-principles)을 기초로 하는 밀도범함수 이론(density function theory, DFT)은 실제 실험을 수행하지 않고도 단기간에 물성을 예측할 수 있다는 점에서 미래 에너지 소재 연구 산업에서 크게 주목받고 있다 (그림 1). 하지만 컴퓨팅 기술의 한계로 인해 반세기 전만 해도 그 응용은 상당히 제한적으로 이루어질 수밖에 없었다.

다행히도 수년간 발전한 기술은 실험 기술뿐만 아니라 전산장비에도 이루어졌다. 인텔의 공동창립자 고든 무어의 이름을 딴 무어의 법칙(Moore's Law, 반도체 칩의 트랜지스터 집적도는 약 24개월마다 2배씩 증가한다는 경험적 법칙)은 수년간 비약적인 프로세서의 발전이 이루어졌음을 단적으로 드러낸다. 이는 컴퓨터의 성능이 연구 개발 효율을 직접적으로 결정짓는 전산화학 분야에 직접적인 연

관이 있다 [5]. 실제로, 수년에 걸쳐 성장한 전산장비는 제일원리 계산의 응용 분야를 급속도로 확장하였다. 대규모 병렬 스크리닝을 통한 소재 개발, 수만 개의 분자 움직임 시뮬레이션, 원자스케일의 소재 이해와 다양한 물리화학적 현상 규명 등 실험실 스케일에서 관찰할 수 없는 일들이 전산장비의 성장과 함께 실현됐다. 즉, 컴퓨팅 기술의 한계가 있던 과거와 다르게 이제는 제일원리 계산이 기능성 소재 정보가 물밑듯이 쏟아지는 데이터 사회에서 연구개발을 주도할 만큼의 충분한 역량을 갖추었다는 것을 의미한다 [6,7].

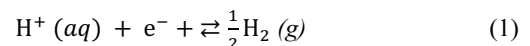
앞서 기술한 연구 배경 속에서 제일원리 계산이 전기화학 촉매 연구에 어떻게 활용되어 왔을까? 본 논문은 해당 질문의 답을 제시하고자 DFT를 활용한 연구 방법론의 기초 원리와 대표적인 응용 사례를 소개하고, 제일원리 계산이 친환경 에너지 소재 개발에 어떤 역할을 수행할 수 있는지 간략히 밝히고자 한다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 CHE (computational hydrogen electrode) 모델

물을 분해해 산소와 수소를 생산하는 물분해 반응, 산소와 수소를 이용해 에너지를 생산하는 연료전지, 이 둘 모두 온실가스와 같은 유해한 반응부산물을 내놓지 않고 에너지원과 에너지를 생산하는 친환경적인 전기화학 촉매 소재이다 [8,9]. 두 소재 모두 전기화학 반응을 이용하는 소재로 높은 에너지 효율을 목표로 여러 연구팀으로부터 연구가 진행되고 있다. 하지만 전기화학 반응을 컴퓨터 모델링으로 구현하기에는 실제 이온이나 전하의 이동, 전극에 가해지는 전압 등 한계점이 많다. 이를 좀 더 보편적으로 이해하고자 전산화학 분야에서는 computational hydrogen electrode (CHE) 모델을 활용해 연구가 진행되고 있다 [10,11].

CHE 모델은 Nørskov와 공동연구진들이 개발하여 전기 촉매 연구에서 가장 널리 알려진 모델이다 [10]. 본 모델의 가장 핵심이 되는 가정은 수용액 상의 양성자(proton)와 전극의 전자(electron)는 기체상의 수소와 반응 평형을 이룬다는 가정이며, 이때의 상태를 이론적 수소 표준 적극(theoretical standard hydrogen electrode)으로 정의할 수 있다 [식 (1)].



이 상태를 평형 상태로 두고 양자-전자 쌍의 화학 퍼텐셜( $\mu$ )과 기체상 수소의  $\mu$ 로 표현하게 되면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\mu_{H^+} + \mu_{e^-} = \frac{1}{2}\mu_{H_2} \quad (2)$$

이제 우리는 양성자와 전자를 기체상 수소의 화학 퍼텐셜( $\mu_{H_2}$ )로 기술할 수 있고, 이를 깃스 자유에너지( $G_{H_2}$ )로 변환해, 수소와 양성자가 관여하는 전기화학 반응의 산화-환원 반응을 기술할 수 있다.

$$G_{H_2} = E_{H_2} + ZPE - TS \quad (3)$$

여기서  $E_{H_2}$ , ZPE, TS는 각각 DFT로 계산된 수소 분자 에너지, 영점 에너지(zero-point energy), 그리고 엔트로피 기여도를 의미한다.

또한 반응 활성화 에너지(activation energy)는 반응물의 열역학적 흡착 에너지(adsorption energy,  $\Delta E_{ads}$ )와 선형적인 관계(Brønsted-Evans-Polanyi 관계식, BEP relation)가 있기에 우리는 깃스 자유에너지 차이로 표현된 각각의 흡착 자유 에너지 변화(adsorption free

energy change,  $\Delta G$ )를 통해 촉매의 반응 활성을 예측할 수 있다 [12]. 물분해 반응은 음극(cathode)과 양극(anode)에서 각각 수소생산반응(hydrogen evolution reaction, HER)과 산소생산반응(oxygen evolution reaction, OER)이 일어난다. 마찬가지로, 연료전지의 경우에는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)과 수소산화반응(hydrogen oxidation reaction, HOR)이 일어난다. 각 반응의 반응중간체( $H^*$ ,  $OH^*$ ,  $O^*$ 와  $OOH^*$ )의  $\Delta E_{ads}$ 와 흡착 자유에너지(adsorption free energy,  $\Delta G_{ads}$ )는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

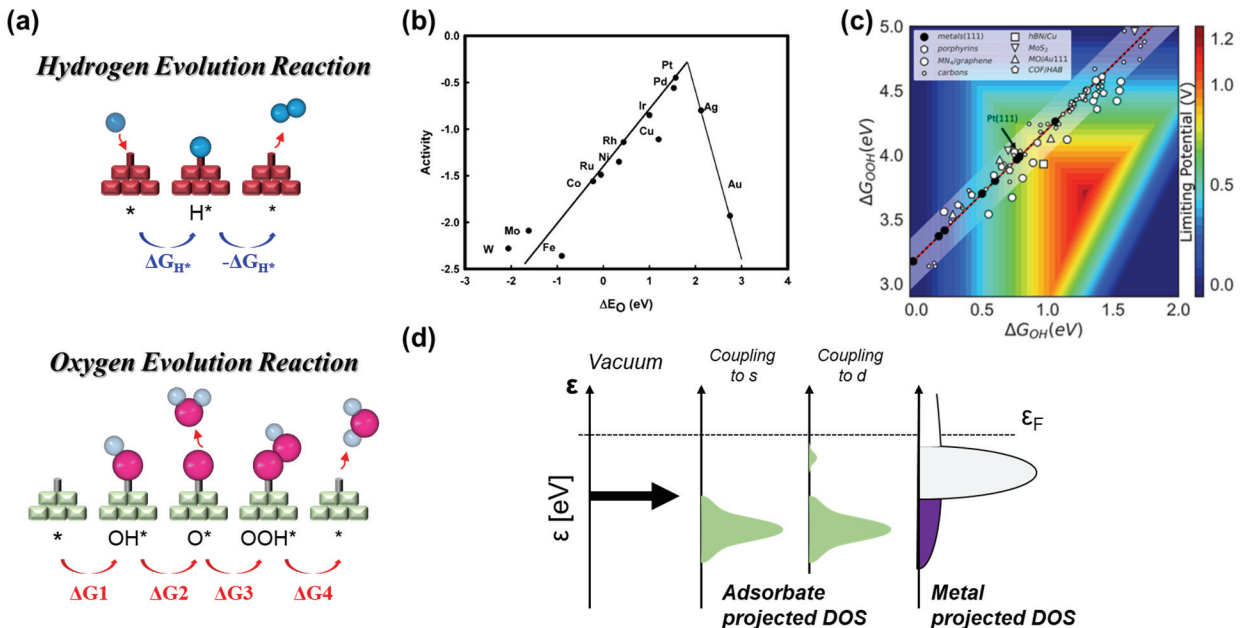
$$\Delta E_H = E_{H^*} - E_* - 0.5E_{H_2} \quad (4)$$

$$\Delta E_{OH} = E_{OH^*} - E_* - (E_{H_2O} - 0.5E_{H_2}) \quad (5)$$

$$\Delta E_O = E_{O^*} - E_* - (E_{H_2O} - E_{H_2}) \quad (6)$$

$$\Delta E_{OOH} = E_{OOH^*} - E_* - (2E_{H_2O} - 1.5E_{H_2}) \quad (7)$$

$$\Delta G_{ads^*} = \Delta E_{ads} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S \quad (8)$$



**Fig. 2.** (a) Schematic diagram for hydrogen evolution reaction and oxygen evolution (Each reverse reaction is identical with hydrogen oxidation reaction and oxygen reduction reaction, respectively), (b) trends in oxygen reduction activity, plotted as a function of the oxygen binding energy, showing volcano shape between activity and binding strength (Reprinted from ref. [10], Copyright © 2004 American Chemical Society), (c) linear scaling relationship ( $\Delta G_{OOH^*} = \Delta G_{OH^*} + 3.2$ ) for  $OOH^*$  and  $OH^*$  for various materials (Reprinted from ref. [14], Copyright © 2018 American Chemical Society), and (d) schematic diagram for d-band theory showing chemical bonding of adsorbates and metal surface (An original work on this scheme by Nørskov and coworkers can be seen in ref. [18]).

여기서  $E_{ads^*}$ ,  $E_{H_2O}$ ,  $E_{H_2}$ ,  $\Delta E_{ZPE}$ 와  $T\Delta S$ 는 각각 DFT로 계산된 반응중간체, 물 분자, 수소 분자의 에너지, 영점 에너지(zero-point energy)와  $\Delta G_{ads^*}$ 에 기여하는 엔트로피를 의미한다. 그림 2(a)에서 보이는 것처럼 OER/ORR 또는 HER/HOR의  $\Delta G$ 는 각 반응의  $\Delta G_{ads^*}$ 의 차이를 통해 구할 수 있다.

## 2.2 촉매 표면 흡착의 이론적 연구

앞 단락에서 우리는 제일원리 계산 기반 에너지 소재 연구에 활용되는 CHE 모델을 소개했다. 이 이론을 통해 우리는 실제 전극에서 일어나는 반응을 근사적으로 모사할 수 있게 되었고, 이를 통해 다양한 시스템과 접목해 소재 연구를 확장해 나갈 수 있었다. 전극 표면에 반응중간체들의 흡착 거동과 촉매 활성의 상관관계는 사바티에 원칙(Sabatier principle)을 통해 설명할 수 있다 [13]. 흡착물이 표면에 너무 강하게 붙는다면 반응 생성물이 탈착하기 어렵고, 반대로 흡착물이 너무 약하게 붙는다면 반응 자체가 일어나기 힘들 것이다. 이러한 사바티에 원칙은 촉매 활성과  $\Delta E_{ads}$ 의 상관관계가 화산 모양처럼 나타나는 volcano relation을 보여주고 나아가  $\Delta E_{ads}$ 이 촉매활성을 예측할 수 있는 단일 표현자(descriptor)로 활용 가능함을 시사한다. 실제로 그림 2(b)는 ORR 활성을  $\Delta E_{O_2}$ 의 값으로 대략 예측 가능함을 보여준다.

OER/ORR의 전기화학 연구는 단단계 반응과 복잡한 촉매 구조로 인해 그 연구가 단순하지 않다. 이에 전기화학 이론 분야에서는 그 복잡성을 설명하기 위해 Sabatier 이론을 기반으로 하는 volcano relation 외 반응중간체 간의 유기적 관계를 설명해 주는 scaling relation 등 다양한 universal scaling relation 등이 연구됐다 [14-16]. 그림 2(c)는 OER/ORR의 주 반응중간체인  $OH^*$ 와  $OOH^*$ 의 흡착 에너지 간 일정 차이(3.2 eV)가 물질 종류에 상관없이 존재함을 보여준다. 즉, OER/ORR 반응중간체의 흡착 에너지들이 범용적으로(universal) 선형적 관계( $\Delta G_{OOH^*} = \Delta G_{OH^*} + 3.2$ )를 가진다는 것을 의미한다. 해당 선형관계는 촉매 표면과 직접적으로 대응하는 원소가 촉매 종류에 상관없이 모든 반응중간체에서 동일하게 존재(촉매표면의 산화물 형태, 촉매-O[H] 또는 촉매-O[OH])하기 때문에 나타난다. 해당 발견은 반응을 예측하는 데 있어 그 차수를 낮추고 새로운 화학적 현상을 이해할 수 있는 실마리를 제공할 것으로 복잡한 전기화학 반응을 직관적으로 이해할 수 있을 것이다.

또한, 전기화학 시스템 연구와 관련해 그림 2(d)에서 보이는 d 밴드 모델 이야기를 빼놓을 수 없다. 해당 이론은 Hammer와 Nørskov과 주장한 흡착 거동에 대한 이론이

다 [17,18]. 이 이론에 따르면 흡착물이 금속 표면에 흡착 시 해당 거동을 d 밴드 중심(d-band center)으로 기술할 수 있다. 분자오비탈과 마찬가지로 금속의 흡착물이 흡착됐을 때 해당 d state를 결합(bonding) 상태와 반결합(anti-bonding) 상태로 구분할 수 있다. s state와 다르게 d state는 금속 종별로 매우 상이하고 이는 흡착물의 금속 표면에 붙는 결합력의 영향을 준다. 즉, 흡착물의 금속 표면에 붙는 결합력은 시스템의 결합상태와 반결합상태를 각각 얼마나 채웠는지에 따라 결정할 수 있다. 이는 소재가 가진 고유 성질인 d 밴드 중심이 어디에 위치하느냐 따라 쉽게 예측할 수 있다. 앞서 언급한 volcano relation과 연관하면 우리는 물질 고유의 성질인 전자구조(electronic structure)로부터 대략적인 촉매 성능을 예측할 수 있다는 점을 알 수 있다.

CHE 모델과 함께 다양한 이론적 해석(BEP relation, volcano relation, scaling relation과 d 밴드 모델)을 활용하면 아무리 복잡하게 작용하는 전기화학 반응도 전사 모사가 가능하며, 이를 활용해 실제 소재를 디자인할 수 있다. 다음 단락에서는 제일원리 계산 기반의 전기화학 촉매 연구사례를 중심으로 어떻게 응용될 수 있는지 좀 더 전문적으로 소개하고자 한다.

## 3. 연구사례

수 세기에 걸친 전산장비의 진보와 함께 발전된 여러 이론화학 기법이 제일원리 계산 기반의 소재 설계를 실현하였다. 그렇다면 실험과 다르게 전산화학이 다룰 수 있는 범위는 무엇일까? 전산화학의 가장 큰 특징은 물질 자원의 제약 없이 가상환경에서 물리화학 현상의 재현할 수 있다는 점이다. 이를 활용하면 수천만 개의 소재의 물성을 테스트해 볼 수 있고, 실험실 환경에서 관찰할 수 없는 물리화학 현상도 컴퓨터상에서 구현 및 계산할 수 있다. 즉, 우리는 전산 대량 스크리닝(high-throughput computational screening)을 통해 특정 물성을 가진 소재를 단기간에 탐색할 수 있고, 실험과의 공동연구를 통해 실험실 스케일에서 볼 수 없는 물리화학 현상을 새롭게 규명하거나, 컴퓨팅 기반의 소재 원리를 이해하고 디자인해 초고효율의 신소재를 실제로 개발할 수도 있다는 것이다.

### 3.1 전산대량 스크리닝(high-throughput computational screening)

전산대량 스크리닝 기법은 우리가 원하는 물성을 가진

소재를 슈퍼 컴퓨팅을 활용해 가상환경에서 스크리닝하는 것이다 [19]. 이때, 우리가 찾아내고자 하는 소재의 실험적 성능을 결정짓는 표현자를 찾아내는 것이 스크리닝의 핵심일 것이다 [20,21]. 첫 번째로 소개할 연구 사례는 기존에 없었던 새로운 표현자와 순차적인 방식의 스크리닝 전략을 도입해 적은 양의 컴퓨터 자원만으로 설계된 1,008개의 단원자 촉매에서 32개의 우수한 OER/ORR 촉매를 찾아낸 연구이다 [22].

전이금속칼코겐(transition metal dichalcogenides, TMD) 화합물은 그 종류가 매우 다양하고 특별한 전기화학 적 성질을 지니고 있어 차세대 소재로 각광받고 있다. 하지만 종류가 너무 다양해 실제 응용에 앞서 어떤 TMD를 선택할지에 대한 선행 조사가 필요하다. 본 연구도 그림 3에서 보이는 것처럼 1,008개의 TMD 기반의 단원자 촉매(28종의 전이금속이 36종의 서로 다른 TMD 위에 원자 단위로 도포되어 촉매활성을 내는 촉매구조)를 설계하고, 높은 OER/ORR 활성을 나타내는 촉매를 찾아내고자 했다. 보통의 방법으로는 1,008개의 촉매활성을 계산하기 위해서는 3가지 반응중간체(O\*, OH\*와 OOH\*, 각각은 반응 활성 지점과 O-, OH-와 OOH-가 결합한 형태를 의미한다)와 부수적인 계산이 수행되어야 했지만, 본 연구는 기하학적으로 배위가 단 하나로 결정되는 O\*만을 활용해도 정확하고 빠르게 OER/ORR 소재를 스크리닝 할 수 있다는 것

을 증명하였다. 실제 전체 후보군에서 O\* 계산만으로도 전체 물질의 76.19%가 우수한 촉매 목록에서 제외되는 것을 확인하였다. 본 연구는 OER/ORR 촉매 설계에 있어 O\*의 흡착 에너지로 표현되는 pre-screening factor와 순차적인 절차를 도입한 연구로 기존에 스크리닝 전략과는 매우 다른 차별점을 가지고 있어 실제 OER/ORR 소재 설계를 가속할 방법으로 큰 의미가 있다.

### 3.2 전기화학 촉매의 물리화학 현상 규명

CHE 모델을 통해 우리는 기존에 이해할 수 없던 전기화학 반응(HER, OER, HOR과 ORR)을 제일원리 계산을 통해 구현할 수 있게 되었다. 다음으로 소개할 연구는 실험적으로 구현된 소재(백금이 도핑된 탄소 소재)에서 DFT를 활용해 HER 성능을 계산하고, 그 물리화학적 거동을 해석한 연구이다 [23]. 본 연구는 실험에서 구현된 촉매를 계산화학으로 더욱 심도 있게 분석한 연구로, 어떤 식으로 제일원리 계산이 실험적 해석을 도울 수 있는지 본 단락을 통해 소개하고자 한다.

HER 촉매로 가장 널리 상용화된 소재인 귀금속 백금(Pt)은 값이 비싸 경제적 측면에서 실용적이지 못한 제약이 있다. 이에 본 연구에서는 단원자 Pt를 표면적이 넓은 탄소 소재와 접목해 적은 양의 Pt만으로도 높은 HER 활성을 유

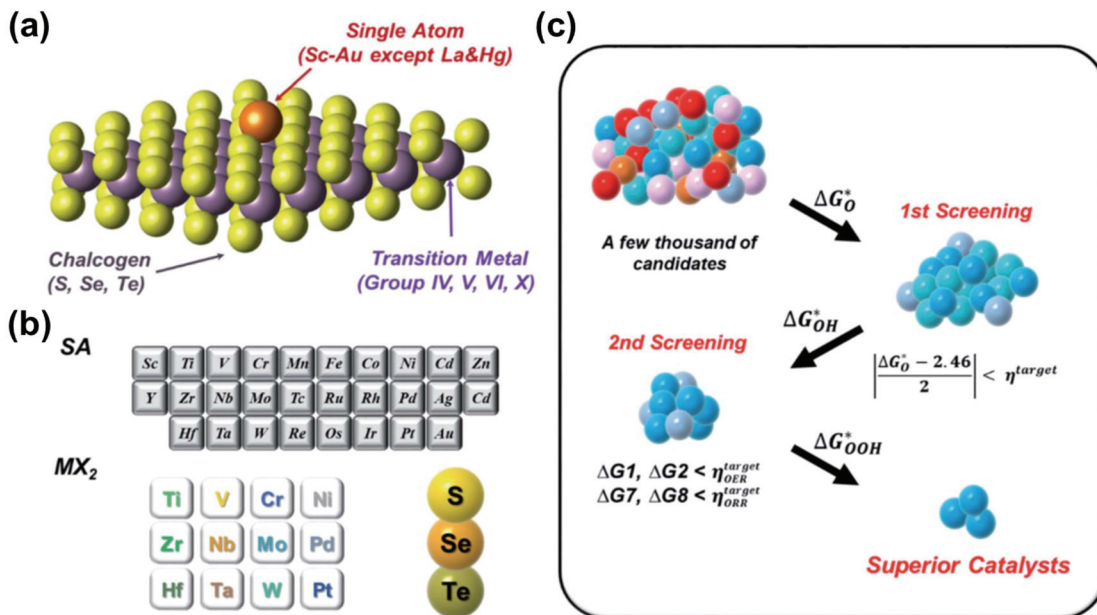


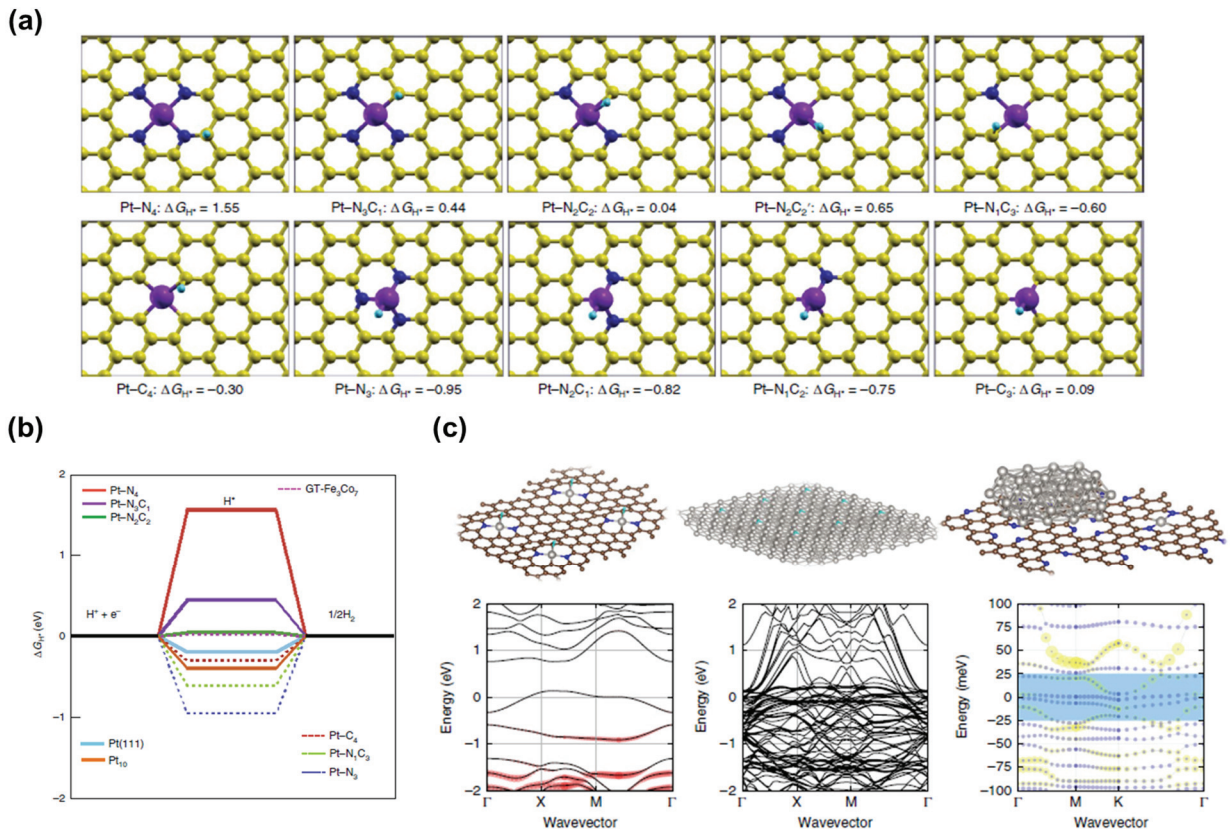
Fig. 3. (a) Graphical representation of SA-anchored transition metal dichalcogenides (SA@MX<sub>2</sub>), (b) possible elements for 1,008 combinations of SA@MX<sub>2</sub> complexes, and (c) accelerated computational screening strategy for the design of superior OER/ORR electrocatalysts based on the prescreening factor ( $F_s$ ) (Reprinted from ref [22], Copyright © 2021 Royal Society of Chemistry).

지할 수 있음을 보여줬다. 이는 귀금속인 Pt를 적게 사용했기에 비용적인 측면에서 많은 장점을 가진다. 또한, 그림 4에서 보이는 것처럼 제일원리 계산은 다양한 모델링과 함께 단원자 Pt의 여러 배위를 조사하였고 그중 Pt-N<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 배열에서 가장 좋은 HER 성능이 보인다는 것을 밝혔다. 보이는 것처럼 Pt-N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>는 수소 흡착 에너지(수소 흡착 자유 에너지,  $\Delta G_{H^*}$ )가 거의 0에 가까워 HER이 일어나는 반응의 활성화 장벽이 거의 0에 가깝다. 추가로, 소재의 전기전도성을 BoltzTraP 프로그램을 이용해 조사하였고, 다양한 소재 조합에서 Pt-N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>와 Pt 나노 클러스터가 존재하는 소재에서 가장 활성이 좋은 점을 전기전도성과  $\Delta G_{H^*}$ 와 연관해 성공적으로 규명해 냈다. 본 연구는 실제 실험적으로 해석해 낼 수 없는 물리화학적 현상을 제일원리 계산 기법을 통해 해석하고 규명한 연구로 현재 이러한 형태의 연구가 가장 활발하게 진행되고 있다. 제일원리 계산을 통해 해석

된 결과는 추후 진행될 연구에 새로운 관점을 제시하고 새로운 소재 디자인의 실마리를 제공할 것이다.

### 3.3 제일원리 계산 기반 디자인을 통한 초고효율의 신소재 구현

친환경 에너지 자원인 수소를 생산하기 위해 우리는 주로 전기화학 반응으로 물을 분해한다. 하지만 OER에 경우 상대적으로 속도가 느려 전체 물 분해 반응의 효율을 낮춘다. 이를 극복하기 위해 상업 현장에서는 산화이리듐(IrO<sub>2</sub>)과 산화루테늄(RuO<sub>2</sub>)을 사용하고 있지만, 해당 금속은 귀금속인 이리듐(Ir)과 루테늄(Ru)을 사용하기에 경제적인 측면에서 활용하기 쉽지 않다. 이에 OER 전기화학 촉매 연구는 값비싼 귀금속을 대체하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 본 단락에서 소개할 연구는 전산화학 기반으



**Fig. 4.** (a) The atomic structures of Pt-N<sub>n</sub>C<sub>m</sub> ( $n+m=4$  or 3) on graphene surface with the values of  $\Delta G_{H^*}$  (in eV) (The active sites for  $n+m=4$  are C close to Pt/N, while Pt is a co-active site for  $n < 3$ ). The active sites for  $n+m=3$  are Pt. N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>' indicates a configurational isomer of N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>. C, yellow; N, blue; Pt, purple; H, cyan), (b) hydrogen-adsorption free energies ( $\Delta G_{H^*}$ ) of selected active sites on a GT surface, including key sites with near-zero free energies (that is,  $|\Delta G_{H^*}| < 0.2$  eV), which are smaller in magnitude than that of a Pt(111) surface (continuous/dotted lines denote highly/scarcely populated sites), and (c) geometry and band structures of hydrogen adsorbed on Pt-N<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, Pt(111) and Pt-N<sub>2</sub>C<sub>2</sub> with Pt(111) (Reprinted from ref. [23], Copyright © 2018 Springer Nature).

로 귀금속을 대체할 값싼 소재의 OER 촉매를 디자인하고 개발한 연구로 이론 주도의 실험이 이루어졌다는 부분에서 주목할 만하다 [24].

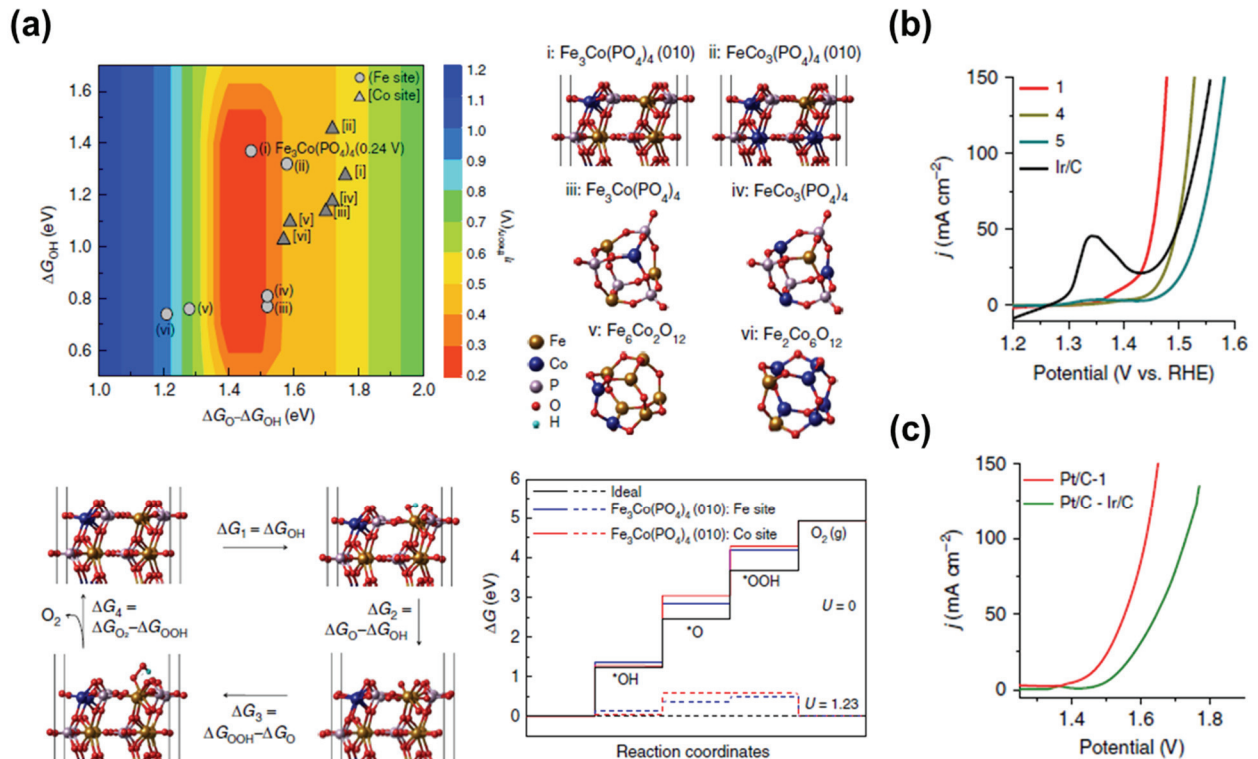
철(Fe), 코발트(Co), 인산(P)은 OER 촉매로 그 활용도가 매우 높다는 사실이 널리 알려져 있다. 본 연구는 그 사실에 집중해 철, 코발트, 인산과 결합해 만들어질 수 있는 다양한 조성의 물질을 제일원리 계산으로 조사하고 해당 소재들의 반응성을 예측하였다. 이에 그림 5에서 보이는 것처럼 DFT 계산은  $\text{Fe}_3\text{Co}(\text{PO}_4)_4$ 의 형태에서 가장 높은 OER 활성이 있음을 예측하였다. 또한 철/코발트-인산 촉매에서 산소 발생 반응은 철과 코발트 원자 위에서 일어나고, 이 원자 주위의 전자 분포와 화학결합이 OER 반응성의 영향을 준다는 사실을 밝혀냈다. 본 촉매의 경우에는 첨가된 인산이 이 부분을 더욱 강화한다는 것도 추가적으로 증명했다.

본 연구는 여기에 그치지 않고 이론을 통해 예측된 물질을 실제로 합성하였다. 개발된 촉매는 상업용으로 쓰이는 산화이리듐 촉매보다 25% 이상 개선된 효율을 보이고, 안정성도 매우 뛰어나 5,000번 이상 반응한 후에도 구조적으로 크게 변하지 않았다. 값비싼 상용 촉매보다 OER 반응

성이 개선된 물질이 시뮬레이션을 통해 먼저 설계되고 추후 합성됐다는 점은 앞으로도 제일원리 계산이 실제 소재 설계에 활용도가 높다는 것을 시사한다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 제일원리 계산을 활용한 전기화학 촉매 설계의 이론적 배경을 설명하였고, 실제 주요 연구 방식을 관련 사례와 함께 소개하였다. 슈퍼컴퓨팅 기술을 활용한 제일원리 계산은 실험실 스케일에서 관찰 불가능한 여러 물리화학 현상을 규명할 방법론으로 앞으로 촉매 소재 연구의 기본원리를 제공할 기초 과학 분야이며, 앞으로 다가올 소재 개발 현장에 그 역할이 더욱 커질 것이다. 무수한 소재가 개발되는 미래사회에서 제일원리 계산을 활용한 소재 설계는 한정된 자원과 시간을 줄여 그 역할을 독특히 할 것으로 기대된다.



**Fig. 5.** (a) DFT-predicted structures, overpotentials, and free-energy profiles, (b) linear sweep voltammograms (LSVs) curves measured in 1 M KOH at a scan rate of 5 mV s<sup>-1</sup>, and (c) current density of Pt/C- $\text{Fe}_3\text{Co}(\text{PO}_4)_4$  [denoted 1] vs. Pt/C-Ir/C for overall water splitting in 1 M KOH (Reprinted from ref [24], Copyright © 2019 Springer Nature).

## ORCID

Dong Yeon Kim

<https://orcid.org/0000-0001-7798-1108>

## 감사의 글

이 논문은 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2021R1I1A1A01048578과 2018H1A2A1062086).

## REFERENCES

- [1] M. Shao, Q. Chang, J. P. Dodelet, and R. Chenitz, *Chem. Rev.*, **116**, 3594 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>]
- [2] J. M. Lee, H. Han, S. Jin, S. M. Choi, H. J. Kim, M. H. Seo, and W. B. Kim, *Energy Technol.*, **7**, 1900312 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.201900312>]
- [3] J. H. Montoya, L. C. Seitz, P. Chakthranont, A. Vojvodic, T. F. Jaramillo, and J. K. Nørskov, *Nat. Mater.*, **16**, 70 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4778>]
- [4] S. Nayak, S. Bhattacharjee, J. H. Choi, and S. C. Lee, *J. Phys. Chem. A*, **124**, 247 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b07569>]
- [5] S. Grimme and P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 4170 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201709943>]
- [6] K. D. Vogiatzis, M. V. Polynski, J. K. Kirkland, J. Townsend, A. Hashemi, C. Liu, and E. A. Pidko, *Chem. Rev.*, **119**, 2453 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00361>]
- [7] Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, and T. F. Jaramillo, *Science*, **355** (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aad4998>]
- [8] C. Wei, R. R. Rao, J. Peng, B. Huang, I.E.L. Stephens, M. Risch, Z. J. Xu, and Y. Shao-Horn, *Adv. Mater.*, **31**, 1806296 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201806296>]
- [9] J. Liu, J. Ma, Z. Zhang, Y. Qin, Y. J. Wang, Y. Wang, R. Tan, X. Duan, T. Z. Tian, C. H. Zhang, W. W. Xie, N. W. Li, L. Yu, C. Yang, Y. Zhao, H. Zia, F. Nosheen, G. Zheng, S. Gupta, X. Wu, Z. Wang, J. Qiu, G. Zhou, L. Xu, K. Liu, J. Fu, M. Liu, S. I. Choi, J. Xie, X. Peng, T. Li, G. Lin, J. Wang, J. Han, H. Liang, S. Li, X. Zhang, Y. Zhu, T. He, X. Cui, H. Wang, Z. Wei, Q. Liu, G. Fan, Q. Liu, X. Sun, Y. Feng, Y. Liu, K. Chu, Y. Qiu, and X. Liu, *J. Phys.: Mater.*, **4**, 022004 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abd596>]
- [10] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, and H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17886 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp047349j>]
- [11] M. Ha, D. Y. Kim, M. Umer, V. Gladkikh, C. W. Myung, and K. S. Kim, *Energy Environ. Sci.*, **14**, 3455 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1039/d1ee00154j>]
- [12] R. A. van Santen, M. Neurock, and S. G. Shetty, *Chem. Rev.*, **110**, 2005 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr9001808>]
- [13] H. Ooka, J. Huang, and K. S. Exner, *Front. Energy Res.*, **9** (2021). [DOI: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.654460>]
- [14] A. Kulkarni, S. Siahrostami, A. Patel, and J. K. Nørskov, *Chem. Rev.*, **118**, 2302 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00488>]
- [15] Y. Wang, W. Qiu, E. Song, F. Gu, Z. Zheng, X. Zhao, Y. Zhao, J. Liu, and W. Zhang, *Natl. Sci. Rev.*, **5**, 327 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx119>]
- [16] X. Liu, Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 9664 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b03811>]
- [17] B. Hammer and J. K. Nørskov, *Nature*, **376**, 238 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1038/376238a0>]
- [18] J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, and T. Bligaard, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **108**, 937 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1006652108>]
- [19] J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, and J. K. Nørskov, *Nat. Mater.*, **5**, 909 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1752>]
- [20] S. Sinthika, U. V. Waghmare, and R. Thapa, *Small*, **14**, 1703609 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/smll.201703609>]
- [21] D. Krishnamurthy, V. Sumaria, and V. Viswanathan, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 588 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b02895>]
- [22] D. Y. Kim, M. Ha, and K. S. Kim, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 3511 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1039/d0ta02425b>]
- [23] J. N. Tiwari, S. Sultan, C. W. Myung, T. Yoon, N. Li, M. Ha, A. M. Harzandi, H. J. Park, D. Y. Kim, S. S. Chandrasekaran, W. G. Lee, V. Vij, H. Kang, T. J. Shin, H. S. Shin, G. Lee, Z. Lee, and K. S. Kim, *Nat. Energy*, **3**, 773 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0209-x>]
- [24] S. Sultan, M. Ha, D. Y. Kim, J. N. Tiwari, C. W. Myung, A. Meena, T. J. Shin, K. H. Chae, and K. S. Kim, *Nat. Commun.*, **10**, 5195 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13050-3>]