

제일원리전산을 이용한 고성능 에너지소재설계

한 병 찬[†] · 노 승 효 · 서 준 교 · 권 인 혜 · 서 민 호

에너지 시스템공학과, DGIST

First Principles Computational Design of High Functional Energy Materials

Byungchan Han[†], Seung Hyo Noh, Joon Kyo Seo, In-Hye Kwon, and Min Ho Seo

Energy Systems Engineering, DGIST, Daegu 711-873, Korea

Abstract: 현대 컴퓨터산업의 진보는 제일원리 전산법이 여러 연구개발 분야에 널리 사용되는 길을 열었다. 이 논문에서는 제일원리 전산법을 이용한 신 재생에너지의 고성능 나노 소재개발 및 디자인 연구사례를 통해 그 기초 원리와 다양한 응용분야 및 실험과의 효율적인 연계성 등을 소개하고자 한다.

Keywords: Density functional theory, first principles, ab-initio, multi-scale computation, renewable energy, nanocatalyst

1. 서 론

현 인류가 직면한 가장 갈급한 과제 중 하나는 유한한 화석연료를 대체하여, 청정한 에너지를 높은 효율로 생산할 수 있는 시스템 개발일 것이다. 이는 최근 새로운 관심사로 급부상하고 있는 태양광(열), 수소, 지열, 풍력 등 신 재생에너지 연구개발과 무관하지 않다. 자연계에 풍부하게 존재하는 에너지원을 활용하고 그 발전 부산물로 인한 환경오염이 거의 없어 차세대 신기술로 기대되기 때문이다. 하나, 선진국을 중심으로 막대한 금전적 시간적 자본을 투자하였음에도 불구하고, 여전히 낮은 에너지 변환효율은 신 재생에너지 시스템의 광범위한 상업화를 극히 제한하고 있다. 그 원인에 대해 여러 요인들이 있겠으나, 많은 부분 소재특성에서 기인하는 바, 이는 아무리 훌륭한 개념으로 설계된 시스템이라 할지라도 사용된 소재가 최종적으로 그 성능을 결정하기 때문이다. 이에, 신 재생에너지 분야 연구는 과거 벌크 물질수준의 접근법으로부터 탈피, 원자 및 분자 수준에서 직접 물질을 제어, 분석 및 합성하여 복잡한 구조의 고

기능성 신소재 창출하는 새로운 방향으로 진행되고 있다. 요즈음 자주 지면상에 자주 오르내리는 나노촉매 또는 배터리 전극소재 개발 등은 그 대표적 예일 것이다.

한편, 이러한 최첨단 연구동향으로 인하여, 분자레벨에서 재료의 특성을 정확하고 빠르게 파악할 수 있는 방법이 무엇보다 절실하게 요구되고 있다. 이 목적에 부합되는 접근법으로 크게 실험적인 측정법과 모델링에 의한 계산법으로 나눌 수가 있을 것이다. 현재 분자 및 원자를 직접 관측할 수 있는 최첨단 장비가 실제 가용하며, 이들의 사용은 신소재 개발에 있어 필수 불가결하다. 그러나, 각각의 장비는 특정한 조건하에서만 구동이 가능하다는 단점이 있고, 재료의 사이즈가 작아질수록 구성 원자와 실험변수들 간의 간섭이 증가하여, 정확한 특성분석이 어렵고, 일반적으로 막대한 금전적 시간적 비용이 소요된다는 단점이 있다. 한편, 컴퓨터를 이용하는 계산모델링은 투자되는 비용에 비해서 비교적 빠른 시간에 결과를 도출할 수 있다는 장점이 있으나, 그 정밀도는 모델링에 수반된 과학법칙에 크게 의존하게 된다. 예를 들면, 일부 실험결과로부터 도출한 선형적 매개변수를 이용한 전산 법들은 특정 현상을 만족하게 설

[†] 주저자 (E-mail: hanbc@dgist.ac.kr)

명하기는 하지만, 그 결과의 보편성 및 정밀도는 여전히 의문으로 남는다.

이에 따라, 양자물리학에 기반한, 소위 제일원리(first principles 또는 ab-initio) 전산법을 통해 재료의 특성을 이해하려는 분야가 새로운 관심을 받게 되었다. 제일원리는 어떠한 선형적 가정이나 피팅(fitting)에 사용되는 매개변수 도입 없이, 확고하게 정립된 물리법칙에 근거하여 어떤 문제에 근원적으로 접근하는 방식이다. 자연계를 지배하는 법칙은 대상체의 크기와 속도 등에 따라 여러 가지로 나눌 수 있으나, 광속보다 매우 느린 나노 스케일 물질특성은 양자물리학으로 잘 설명된다. 제일원리 재료과학은 컴퓨터 수치해석을 이용하여 양자물리에 기초한 슈레딩거(Schrödinger) 방정식의 해를 직접 구함으로써, 재료의 물성(전기적, 자기적, 광학적, 기계적 특성 등)을 알아내려는 것이다. 이 방법은 재료 과학자들에게 상당히 매력적인 장점이지만, 재료를 구성하는 원자수가 수 개로부터 수백 개로 증가할 경우 요구되는 컴퓨터 성능이 기하급수적으로 증가하여, 과거에는 주로 대용량 슈퍼컴퓨터를 보유한 일부 선진국을 중심으로만 사용되어왔다. 그러나 최근까지 소위 무어의 법칙(Moore's law)[1]을 따라 지속적으로 발달해온 컴퓨터 하드웨어 산업과 소프트웨어 엔지니어링 기술은 학교나 연구소, 회사의 실험실 규모에서 슈퍼컴퓨터에 상응하는 전산설비(소위, Beowulf clusters) 구축을 가능하게 하였고, 이를 통해 제일원리 전산법이 다양한 학문영역에 걸쳐 널리 확대 이용되는 계기를 만들었다.

이 논문에서는 제일 전산법의 기초적인 원리를 알아보고, 이를 통해 고성능 에너지 소재를 개발하는 방법을 소개하고자 한다.

2. 제일원리 재료과학법(First Principles Computational Materials Science)

2.1. 슈레딩거 방정식(Schrödinger's equation)

양자물리학은 시스템에 대한 모든 정보는 파동함수에 포함되어 있다고 보며, 이는 식 (1)로 표시

되는 슈레딩거 방정식을 풀면 알 수 있다.

$$\hat{H}\Psi = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi \tag{1}$$

여기서, Ψ 는 파동함수이며 일반적으로 전자와 원자핵의 위치, 스핀, 그리고 시간에 의존한다. \hat{H} 는 시스템의 총 에너지를 의미하는 해밀토니안 오퍼레이터(Hamiltonian Operator)이며, 좌표계에서 다음과 같이 구체적으로 표현된다.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \frac{1}{2M_k} \nabla_k^2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l}^N \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} \end{aligned} \tag{2}$$

이는 차례로 전자의 운동에너지, 원자핵의 운동 에너지, 전자와 핵간의 인력, 전자간 상호작용에너지, 핵간의 상호작용에너지를 의미한다. z 는 전자와 원자핵의 전하량을 나타낸다. 식 (2)에 따르면, 해밀토니안은 시스템을 구성하는 전자 및 원자핵의 위치에 대한 함수이다. 그러나, 전자는 핵에 비해 약 수천배 가벼워 외부조건에 대한 반응속도가 훨씬 빠름을 이용하여 두 종류(전자와 원자핵)의 좌표계를 수학적으로 분리할 수 있는데, 이를 Born-Oppenheimer 근사법(approximation)이라 한다. 즉, 원자핵의 위치를 고정한 상태에서 오직 전자에 대한 슈레딩거 방정식을 풀고, 그 해가 제시하는 전자구조에서 후차적으로 원자핵을 고려하여 시스템의 가장 안정한 상태(ground state)의 에너지 구할 수 있게 된다. 만약 해밀토니안이 시간에 의존하지 않는 경우(대부분의 에너지 소재개발 문제에 해당됨) 슈레딩거 방정식은 식 (3)과 같이 고유치(Eigenvalue) 방정식으로 간단히 표시된다.

$$E\Phi = \{ \hat{T}_e + \hat{T}_{en} + \hat{V}_{ee} \} \Phi \tag{3}$$

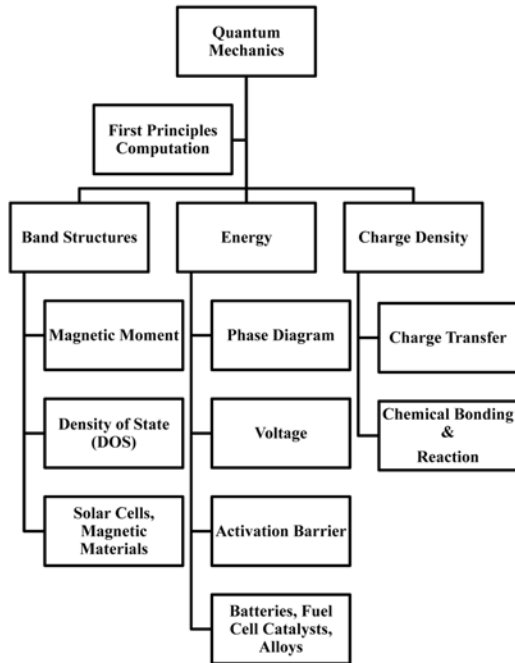


Figure 1. 제일원리 전산법을 이용한 물성 도출 및 주요 응용 소재에 대한 개략도.

여기서, $\Phi(r_1, \dots, r_N)$ 은 시간에 의존하지 않은 전자의 파동함수이며, $\hat{T}_e, \hat{T}_{en}, \hat{V}_{ee}$ 는 각각 전자의 운동에너지, 전자와 핵간의 상호작용, 전자와 전자의 상호작용을 나타내는 오퍼레이터들이다. 식 (3)의 해를 통해 알 수 있는 대표적인 재료의 물성은 Figure 1과 같다.

2.2. Density Functional Theory (DFT)

일반적으로, 전자의 파동함수는 공간좌표와 스핀에 의존하는 벡터함수로서 N 개의 전자로 구성된 시스템의 경우, 총 $3N$ 개의 공간변수(스핀제외)를 갖게 된다. 이는 식 (3)의 해를 구하는 작업은 고성능 컴퓨터가 사용된다 하더라도 다룰 수 있는 시스템의 크기가 상당한 제한적임을 알 수 있다. 이 문제는 소위 *Density Functional Theory* (DFT)에 의해 획기적으로 완화된다. DFT 방법은 Hohenberg, Kohn 그리고 Sham에 의해서 개발되었으며(Kohn과 Sham은 이 공로로 후에 노벨상을 받게 됨) 두 가지의 기본적인 공리에 바탕을 두고

있다.

- 1) Hohenberg-Kohn theorem[2] : 슈레딩거 방정식의 해로부터 얻어지는 전자의 파동함수는 전자밀도 $n(r)$ 와 일대일 대응 함수이다. 다시 말해, 전자의 밀도가 ground state의 모든 성질(에너지, 파동함수 등)을 결정한다.
- 2) Kohn-Sham 방정식 : 상호작용하는 전자에 대한 슈레딩거 방정식을 상호작용이 없는 전자기체의 시스템으로 재구성하되, ground state에서의 전자밀도는 슈레딩거 방정식의 해와 동일하게 하는 방정식

즉, Hohenberg-Kohn 공리는 시스템의 에너지가 전자밀도의 함수임을 증명한 것이고, 구체적 함수 형태는 Kohn-Sham 방정식에 의해서 얻어진다. 그러므로, 슈레딩거 방정식을 풀어서 파동함수를 산출하는 것은 한 개의 전자에 대한 Kohn-Sham 방정식에서 식을 풀어 시스템의 총 에너지를 최소화(ground state energy)하는 전자밀도를 구하는 것으로 전환된다. 그러나, 벡터인 파동함수와는 달리, 전자밀도 함수는 스칼라로서 N 개의 전자시스템의 경우 그 변수는 $3N$ 개가 아닌 단 3개로 줄어들게 된다. Kohn-Sham 방정식의 총 에너지는 식 (4)와 같이 표현된다.

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + V_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] + V_{ext}[n(r)] \quad (4)$$

여기서, $T_s[n(r)]$ 는 서로 상호작용하지 않는 전자기체가 밀도 $n(r)$ 에서 갖는 운동에너지를 나타내고, V_H 는 Hartree 에너지로서

$$V_H[n(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r')n(r)}{|r-r'|} dr' dr \quad (5)$$

그리고 E_{xc} 는 교환-상관에너지(exchange-correlation energy)로서 정확한 함수꼴은 알려져 있지 않아 DFT 전산법의 정밀도를 결정하는 주요 항이며, LDA (Local Density Approximation), GGA

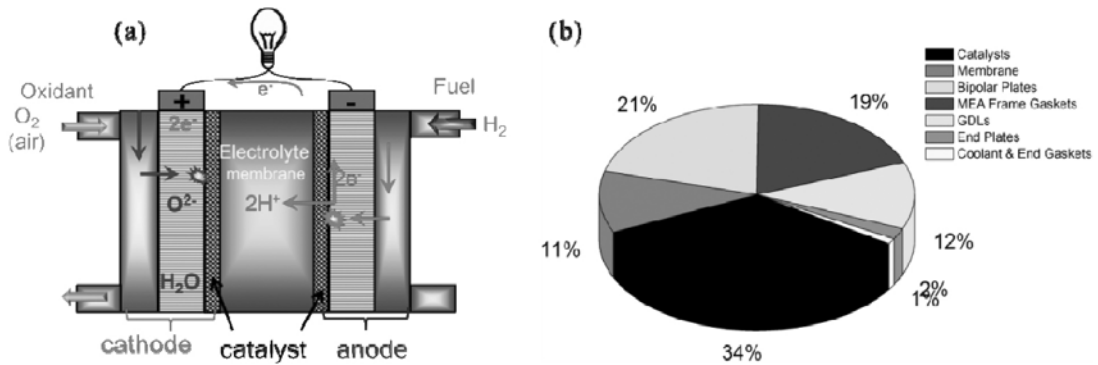


Figure 2. (a) 수소 연료전지 시스템의 작동 개요도 및 (b) 부품 가격[5].

(Generalized Gradient Approximation) 등 다양한 근사법이 사용된다[4]. V_{ext} 는 원자핵과 전자간의 상호작용에너지를 의미한다. 식 (4)로 표시된 전자 밀도의 함수인 시스템의 총 에너지를 최소화(ground state energy)하기 위해 변분원리(Variational principle)을 적용하면 다음과 같은 Kohn-Sham 방정식을 얻을 수 있다.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right]\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \quad (6)$$

여기서 $V_{eff}(r)$ (Effective Potential)은

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + \iint \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (7)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)}, n(r) = \sum_{i \in occupied} |\phi_i|^2$$

로서, 각각 교환-상관 퍼텐셜과 전자밀도함수를 나타낸다. 식 (7)에 의하면, $v_{eff}(r)$ 는 전자밀도함수에 의존하므로, Kohn-Sham 방정식은 다음과 같이 반복적인 self-consistent 방식으로 풀게 된다.

- 1) 적절한 방법으로 파동함수를 가정하고, 이를 이용 초기 전자밀도함수를 예상한다.
- 2) 전자밀도함수로부터 식 (7)의 $v_{eff}(r)$ 를 계산한다.
- 3) Kohn-Sham 방정식을 풀어서 파동함수를 구하고, 이로부터 전자밀도 함수를 $n(r) =$

$\sum_{i \in occupied} |\phi_i|^2$ 로 계산한다.

- 4) 전자밀도에 대해 초기 값과 계산결과를 비교하여 원하는 오차범위 내로 수렴할 때까지 과정 (2)~(3)을 반복한다.

3. 제일원리 전산법의 적용의 예

3.1. 수소 연료전지용 나노백금의 전기화학적 열화거동

최근 연구동향이 고성능 신소재를 점차 나노 스케일 영역에서 탐구하는 방향으로 진행되고 있다. 이는 나노 입자로부터 높은 체적 대비 표면적을 얻을 수 있어, 물질에 대한 비용을 줄임과 동시에 표면반응 효율을 향상시킬 수 있는 장점이 있기 때문이다. 최첨단 전자장비, 센서, 태양전지용 소재, 연료전지촉매 등은 대표적 응용분야이다.

특히 나노물질은 수소연료전지에서 크게 주목을 받고 있는데, 그 이유는 그 시스템 가격의 34% 이상을 차지하는 비싼 백금 촉매를 획기적인 줄일 수 있는 방법이 될 수 있기 때문이다. Figure 2는 개략적인 수소연료 전지의 작동원리와 부품가격을 보여주고 있다. 두 전극(Cathode, Anode)과 막(Membrane)은 수소연료전지의 핵심부품으로써 연료전지의 성능을 좌우한다. 특히 전극 층에 존재하는 촉매는 연료의 산화(hydrogen oxidation reaction) 및 환원반응(oxygen reduction reaction-ORR)을 유도하여 청정한 물과 함께 전기를 생산하는

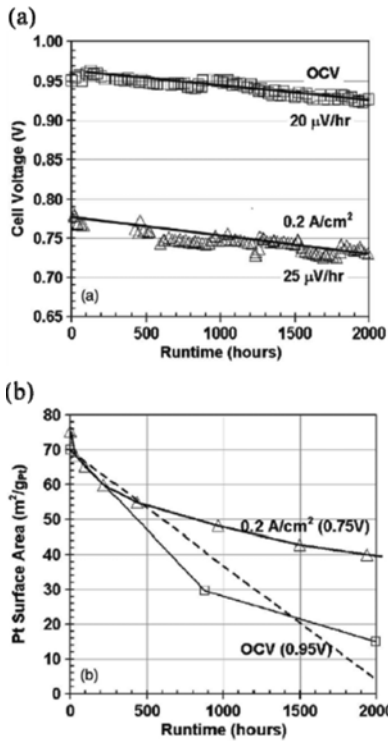


Figure 3. (a) 수소연료전지 구동시간에 따른 성능열화와 (b) 백금촉매의 표면적 변화.

중요한 역할을 담당한다.

그러나 수소연료전지가 전기자동차 및 휴대용 전자장비등의 파워소스로 사용되기 위해서는 비싼 백금촉매 사용량을 줄이거나, 다른 물질로 대체하는 것이 가장 시급한 과제이다. 이에, 지난 십수년의 집중적 연구개발을 통해 나노스케일의 백금촉매 개발에 성공하였고, 높은 ORR 효율을 보여준다고 보고되고 있다[6]. 이러한 가격절감과 성능향상에도 불구하고, 여전히 수소연료전지의 상업화는 난관에 봉착해 있는데, 그 큰 이유 중 하나가 Figure 3에 나타난 것처럼 나노백금 촉매의 열화(degradation)문제이다[7]. 수소 연료전지의 성능은 구동시간에 따라 급격히 감소하는데, 그 주요 원인이 백금 촉매의 표면적 감소와 직접관련이 있음이 알려져 있다. 고 활성도 및 내구성을 가진 나노촉매를 다자인 함에 있어, 전기화학적 불안정성(instability)을 야기하는 메커니즘을 정확히 규

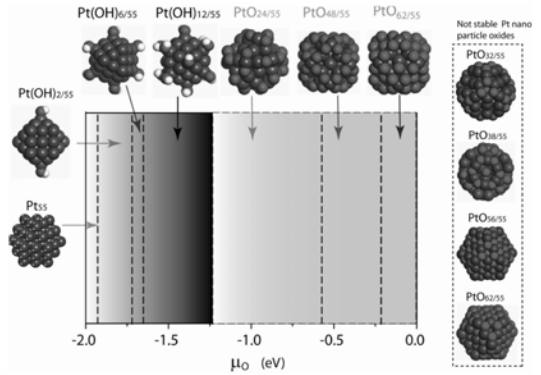


Figure 4. 제일원리 전산으로 예측된 1 nm Pt의 산소의 화학 퍼텐셜 변화에 따른 안정한 구조.

명하는 것이 그 첫걸음일 것이다.

전이금속의 촉매 활성도와 그 전자구조간의 상관 관계는, 소위 *d*-밴드 중심 에너지를 통해 비교적 잘 설명되고 있다[8]. Nørskov는 *d*-밴드 중심의 페르미 에너지에 대한 상대적 위치가 산소와의 결합에너지를 결정하는 주요 인자이며, 지나치게 강하지도 약하지도 않는 적당한 결합력이 최고의 ORR 활성도를 나타낸다는 사실을 Volcano 곡선계산으로 증명하였다. 한편, 나노입자의 전기화학적 열화거동은 활성도 측면에 비해 연구가 많이 진행되지 못했으나, 최근에 비로소 본격적인 이론 및 실험분야에서 그 원인규명을 위한 노력이 진행되고 있다[9,10]. 특히 제일원리 전산법을 이용하여 수용액상에 존재하는 나노사이즈 백금의 용해전위(dissolution potential)을 전극전위와 pH의함수로 나타내는 소위, 푸베이 다이어그램(Pourbaix Diagram)[9]을 예측하는 연구가 주목을 받고 있다[8]. 푸베이 다이어그램은 수용액상에서 일어나는 금속의 전기화학반응에서 아주 유용한 상 평형도이다. 그러나, 현재까지 합금이나 나노입자에 대해서는 거의 알려진 바가 없다. 이는 실험적으로 접근하기에는 변수가 너무나 다양하기 때문에 매우 난해한 작업이기 때문이다. 예를 들면, 주어진 pH와 전극전위에 대해 입자의 크기에 따른 가장 안정한 구조를 예측해야 하고, 각종 화학종간의 (전기)화학적 반응에 대한 정밀한 깁스 자유에너지를

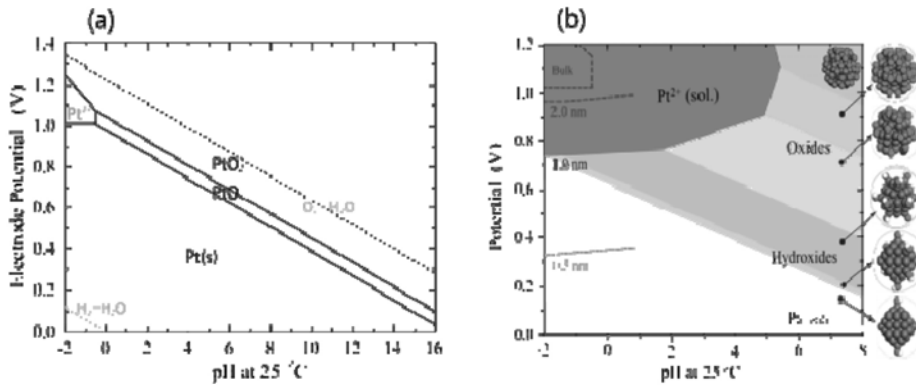


Figure 5. (a) 제일원리 전산으로 계산된 벌크와 (b) 나노 Pt의 푸베이 다이어그램.

(Gibbs free energy)를 알아야 한다.

Figure 4는 ab-initio DFT계산으로 예측된 1 nm 크기의 백금입자에 대한 가장 안정한 구조를 산소의 화학 퍼텐셜에 따라 도시한 것이다[8]. 주어진에 대해 Pt 입자는 수용액 및 산소의 화학 퍼텐셜 흡/탈착의 평형상태에 있으며, 산소의 흡착정도에 따라 열역학적으로 가장 안정한 구조는, 소위 그랜드 케노니칼 포텐셜(grand canonical potential)의 컨벡스 헐(convex hull)로 구할 수 있다. 즉,

$$\Omega_i = H_i - TS_i - \mu_o N_{o,i} \quad (8)$$

여기서, H_i 는 제일원리 전산으로 계산된 나노 입자의 엔탈피, S_i 는 엔트로피, 그리고 $N_{o,i}$ 는 입자표면에 흡착된 산소 원자수를 나타낸다. Figure 4가 제시하는 바는, 1 nm 크기의 백금은 산소의 화학 퍼텐셜이 증가함에 따라, $Pt \rightarrow OH-Pt \rightarrow O-Pt$ 순으로 상전이 됨을 알려주며, 연료전지 구동조건에서는 ($\mu_o \ll 0$) 나노산화물 생성은 열역학적으로 불안정함을 암시한다. 이러한 ab-initio 열역학적 분석법을 다양한 나노입자 크기에 적용하면 실험적 접근법에서 얻기 어려운 구조를 정밀하게 예측할 수 있다.

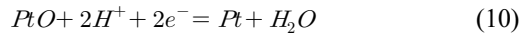
Figure 5는 제일원리 DFT를 이용하여 계산된 벌크(face centered cubic- fcc 구조) 및 나노 백금의 크기변화에 따른 푸베이 다이어그램이다[9,11].

벌크 Pt 금속은 두 가지 다른 경로를 통해서 이온 상태로 용해됨을 알 수 있다. 즉, 백금금속이 전기화학적으로 직접 용해되는 경우와 (식 (9)), 먼저 산화물이 형성된 후 화학적 반응으로 이온이 되는 경우 (식 (10) + 식 (11))이다.

(A) Direct dissolution:



(B) Oxide formation:



(C) Chemical dissolution of the oxide:

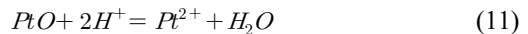


Figure 5에 제시된 결과를 보면, 벌크백금의 경우 전극전위 1.0 V 이하에서는 위의 어떤 경로로도 용해되지 않는 것을 보여준다. 반면에 2 nm 보다 작은 나노백금은 벌크와 달리, 전기화학적으로 용해됨을 알 수 있다. 용해전위는 입자크기에 반비례하고, 용해전위 부근에 존재하는 입자 표면에는 OH가 미량으로만 존재함을 알 수 있다. 이는 일반적으로 나노입자가 각종 화학물질에 대해 벌크보다 훨씬 더 강한 표면반응을 보인다는 사실과 상충하는 것처럼 보인다. 즉, 표면에 많은 OH 또는 산소가 흡착되어 부동태 피막형성으로 금속 용해를 방지할 것으로 기대되기 때문이다. 이는 Figure 6(a)에 도시된 벌크와 나노크기의 백금에

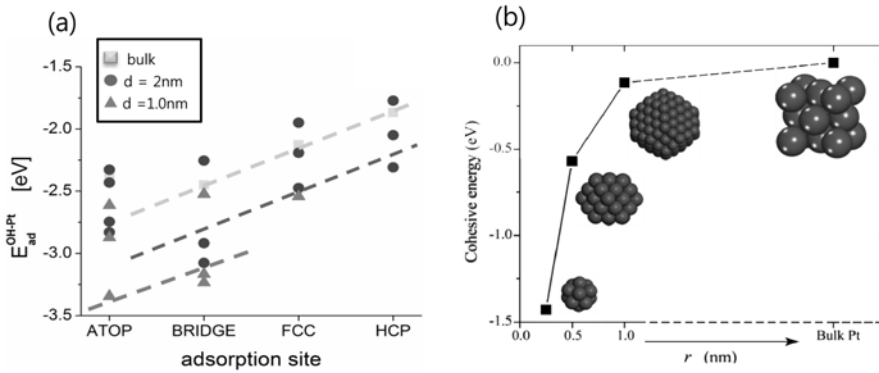


Figure 6. (a) 제일원리전산으로 계산된 OH 흡착에너지와 (b) 나노백금의 사이즈 변화에 따른 응집에너지.

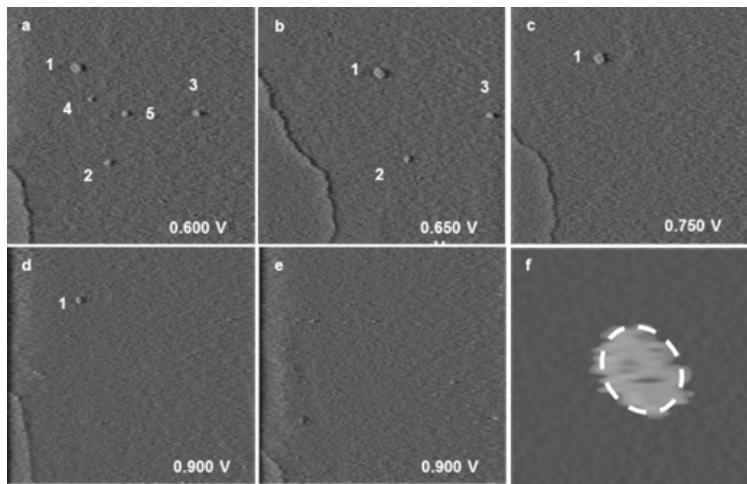


Figure 7. 나노백금 입자의 0.1 M H_2SO_4 에 대한 용해전위를 측정하는 In situ STM 방법[9].

대한 OH 흡착에너지(adsorption energy)에 잘 나타나 있다[11]. 이 사실은, 나노입자의 용해를 촉진하는 다른 인자가 존재한다는 것을 유추할 수 있다. 제일원리 전산은 그것이 응집에너지(cohesive energy)에서 기인한다고 명쾌히 제시한다. Figure 6(b)는 Pt의 응집에너지가 사이즈 감소에 따라 기하급수적으로 급감함을 제시하고 있다. 즉, 나노백금의 용해는 표면에 부동태를 형성하려는 강한 흡착반응보다, 응집에너지의 지나친 약화가 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

한편, 제일원리 DFT로 계산된 금속의 용해전위는 실험적으로 검증할 수도 있는데, Figure 7은 나노사이즈의 백금용해전위를 in-situ STM (Scanning

Tunneling Microscopy)로 직접 측정하는 방법을 보여준다[8].

3.2. 고성능 나노스케일 합금촉매 개발 및 디자인

제일원리 DFT 전산으로 예측된 2 nm보다 작은 백금의 전기화학적 불안정성은 수소 연료 전지의 구동조건하에서는 심각한 내구성 열화가 있음을 알려주며, 이는 결국 수소연료전지의 성능열화로 나타날 것을 암시하고 있다. 이에, 지난 수 년 동안 고 내구성을 갖춘 합금물질개발에 많은 연구역량이 집중되어왔다. 특히, 3d-전이금속(V, Ti, Cr, Ni, Fe, Co 등)은 비교적 백금과 합금형성이 잘되는 것으로 알려져 있어, 집중 연구대상이 되었다

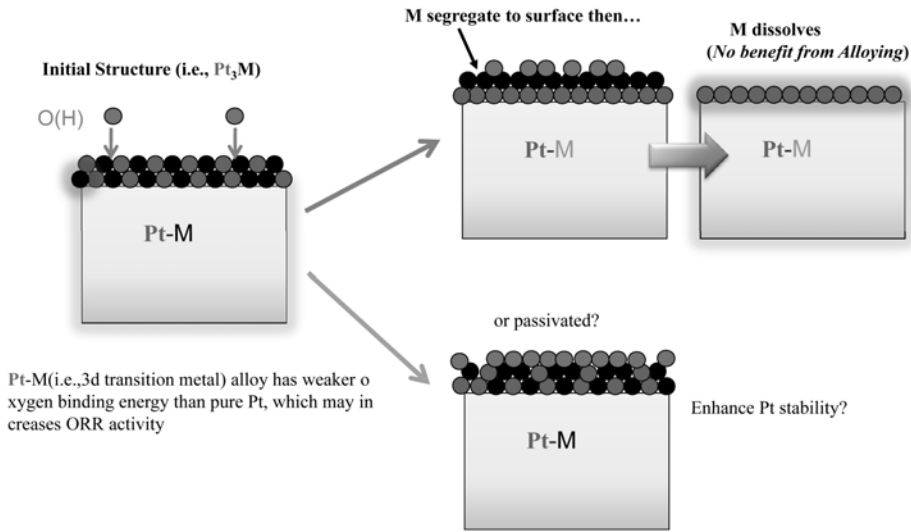


Figure 8. Pt-합금촉매의 전기화학적 내구성에 대한 가설.

[13,14]. 이들 물질의 촉매 활성도는 순수 백금의 수배에 이르는 것으로 보고되고 있다. 이는 합금원소들이 백금의 *d*-밴드 중심 에너지를 낮추어 산소와의 결합력을 감소시킴으로써 ORR 효율을 증가시키기 때문으로 설명된다. 그러나 전자구조와 내구성과의 연관성은 아직 정확하게 밝혀지지 않았다.

이 문제의 핵심은 합금원소들의 촉매속 분포를 원자레벨 해상도로 알아내는 것이다. *3d*-전이금속이 백금에 비해 산소와의 반응력이 훨씬 강해서 반복되는 ORR 촉매반응 중 특정한 산소의 화학퍼텐셜에서 표면으로 편석(surface segregation)될 가능성이 있기 때문이다. 이런 경우, Figure 8에 도시한 것처럼, 표면구조에 대해 두 가지 가설을 세울 수 있는데, 일단 합금 원소들이 선택적으로 편석되면, 부동태가 형성되거나 또는 수용액으로 용해될 수 있을 것이다.

결국, 백금합금촉매의 표면구조를 원자레벨에서 이해하기 위해서는 합금원소간, 합금원소 및 산소(또는 다른 중간 생성물)간의 상호 작용력을 모두 정량화하고, 입자의 크기, 산소 분압, 전극전위 및 pH 변화에 따른 그랜드 케노니칼 퍼텐셜(식 (8))의 컨벡스 혈을 찾는 것으로 귀결된다. 이

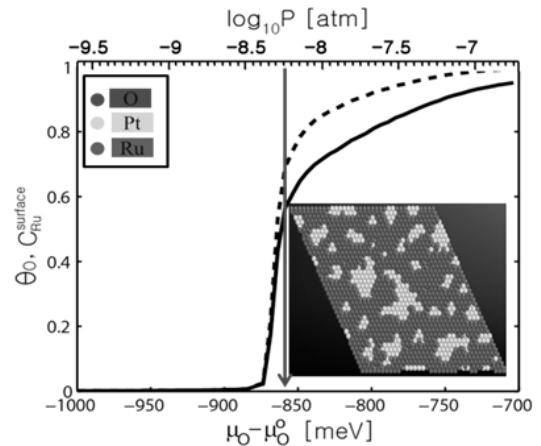


Figure 9. 멀티스케일 전산법으로 계산된 산소 화학퍼텐셜 변화에 따른 Pt-Ru(111) 표면구조.

는 제일원리 전산법만으로는 해결이 어려운데, 그 이유는 단일원소 경우와 달리 합금의 구조적 변화에 대한 자유도(degree of freedom)가 지나치게 높기 때문이다. 이러한 경우 아주 유용한 방법이 소위 멀티스케일 전산법인데, 이는 양자역학과 통계역학을 유기적으로 결합하여 Monte Carlo 시뮬레이션을 통해, 광범위한 재료구조를 샘플링하는 방법이다[15,16]. 그 구체적 절차는 우선 몇 가지 특정한 구조에 대해 Ab-initio 전산으로 에너지를 계

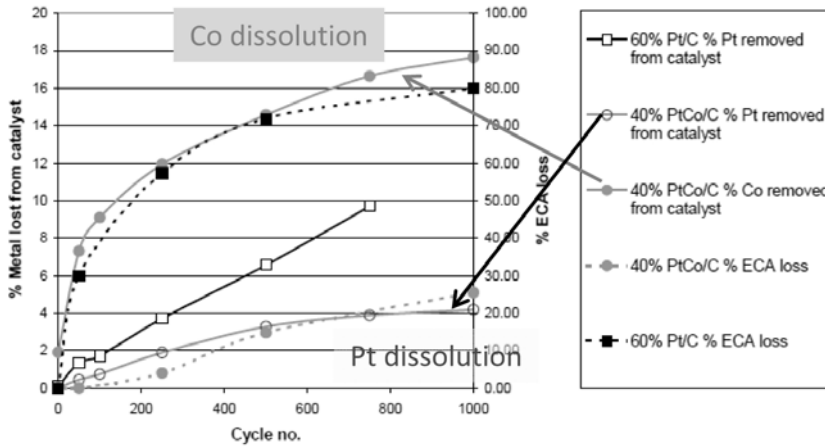


Figure 10. Pt-Co 나노합금의 전기화학적 안정도.

산하고, 이를 통계역학적으로 처리(Cluster Expansion)하여 원자간의 상호 결합력을 정량화한 후, Monte Carlo 전산모사를 이용하여 가장 안정한 구조를 찾아내는 방법이다. 클러스터 전개법(Cluster Expansion)은 시스템의 총 에너지를 클러스터의 크기(point, binary, ternary 등) 및 거리(nearest neighbor, 2nd nearest neighbor 등)의 함수로 전개하여 각 클러스터의 작용에너지(effective Cluster Interaction, ECI)를 구하는 방법이다. 즉, 제일원리로 계산된 시스템 에너지(\bar{E})와 클러스터($\bar{\sigma}$) 및 그 ECI(\bar{V})는 다음 행렬식을 이루게 된다.

$$[\bar{E}] = [\bar{\sigma}][\bar{V}] \quad (12)$$

여기서, \bar{E} 는 제일원리 전산법으로 계산되고, $\bar{\sigma}$ 임의로 제어되는 변수이므로, ECI는 구해질 수 있다. 일단 ECI와 클러스터가 결정되면, 광범위한 합금원소 및 각종 화학종들 간의 원자단위 분포에 대한 샘플링은 몬테카를로 모사를 통해 효과적으로 수행된다. Figure 9는 산소의 분압에 따른 Pt-Ru(111) 표면구조를 멀티스케일 전산법으로 예측한 것을 나타낸 것이다[15]. 그 결과는 특정한 산소분압에서 Ru 원자가표면으로 편석되는 현상이 일어남을 제시하고 있다. Ru은 4d-전이 금속으

로서 산소와 강한 반응력을 갖고 있다. 이를 미루어, Pt과 3d-전이금속의 합금에서도 비슷한 구조가 형성될 것으로 짐작할 수 있다.

한편, Figure 10은 나노사이즈(2~6 nm) Pt-Co 합금에 대한 전기화학적 안정도에 대한 실험 결과를 나타낸다[17]. 이 결과는 Co의 용해가 Pt보다 훨씬 심각함을 보여주며, Pt의 전기화학적 안정도 향상에 크게 기여하지 못한다는 것을 암시한다. 한편, 벌크 Pt과 Co의 푸베이 다이어그램을 보면, 수소연료전지의 구동조건하에서 Co는 열역학적으로 이온상태가 더 안정함을 알 수 있다. 즉, Co 원소의 표면 편석이 일어나면 필연적으로 용해되려는 구동력이 존재하는 것이다.

최근 Pt-Co 합금촉매의 높은 ORR 활성도를 유지하고, 동시에 Co용해를 억제하는 방법으로 소위 Core-Shell 구조가 제안되고 있다[18]. 즉, Co 원소를 코어로 하여 그 주위에 Pt원소 층을 얇게 코팅하는 것이다. 그러나 이 구조가 후 그 용해전위를 예측하여 최적의 합금을 발견하고, 이를 실험적으로 검증하는 복합적인 연구노력을 기울여야 할 것으로 보인다.

4. 결 론

제일 원리 전산법은 현대 컴퓨터 산업의 발달

덕분에 신소재를 양자물리학을 이용하여 직접 양자물리학을 이용하여 직접 발견하고, 디자인하는 고유의 영역을 형성하게 되었다. 이 방법은 다양한 실험적 변수가 복잡하게 얽힌 조건에서도 각종 반응 메커니즘 등을 원자수준에서 정확하고 빠르게 제시한다. 이 논문에서는 제일원리 및 멀티스케일 전산법을 이용하여 수소연료전지에 사용되는 나노스케일 촉매의 전기화학적 특성과 그 열화 메커니즘을 분석하고, 고성능 나노촉매를 디자인하는 방법 등을 소개하였다. 양자물리학의 정확도를 기반으로 한 제일원리 전산예측이 현대의 첨단 실험장비를 이용하여 검증하는 방법과 체계적으로 연동된다면, 인류문명의 진일보를 이룰 신소재 개발을 한층 더 앞당길 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. Ana Aizorbe, Moore's Law and the Semiconductor Industry: A Vintage Model, *J. of Economics*, **107**, 603 (2005).
2. P. Hohenberg and W. kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
3. W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
4. R. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press (1994).
5. P. Zelenay, DOE Fuel Cell Technologies (2011).
6. E. Higuchi, K. Adachi, S. Nohara, and H. Inoue, *Res. Chem. Intermed.*, **35**, 985 (2009).
7. P. J. Ferreira et. al., *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2256 (2005).
8. J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, and J. K. Nørskov, *Nature Chemistry*, **1**, 552 (2009).
9. L. Tang, B. C Han, K. Persson, C. Friesen, T. He, K. Sieradzki, and G. Ceder, **132**, 596

- (2010).
10. W. Sheng, S. Chen, E. Vescovo, and Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.*, **2**, B96 (2012).
11. M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, published by NACE (1974).
12. B. C. Han, C. R. Miranda, and G. Ceder, *Phys. Rev. B.*, **77**, 075410 (2008).
13. K. Jayasayee, J. A. R. Van Veen, T. G. Manivasagam, S. Celebi, E. J. M. Hensen, and F. A. de Bruijn, *Appl. Catal. B: Environ.*, **111-112**, 515 (2012).
14. V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, and N. M. Markovic, *Science*, **315**, 493 (2007).
15. B. C. Han, A. Van der Ven, G. Ceder, and G. B. J. Hwang, *Phys. Rev. B.*, **72**, 205 (2005).
16. D. de Fontaine, "Cluster Expansions: the Link between Density-functional Methods and Alloy Thermodynamics," Chapter 12 in Density-functional Methods in Chemistry and Materials Science, M. Springborg, Ed., J. Wiley and Sons (1997).
17. Ball, *ECS Transactions*, **11**, 1247 (2007).
18. N. S. Sobal, U. Ebels, H. Mohwald, and M. Giersig, **107**, 7351 (2003).

저자소개



한 병 찬

1998 서울대학교 원자핵공학과 학사
 2000 서울대학교 원자핵공학과 석사
 2007 MIT 재료공학 박사
 2007~2009 MIT 박사후 연구원
 2009~2011 Stanford 대학교 박사후 연구원
 2011~현재 DGIST 에너지 시스템공학 전공 조교수