Research Paper

Enhanced Reaction of Renewable Hydrogen Energy Production Using Platinum-based Nanoclusters

Jeong An Kwon* · Yeon-Jeong Shin* · Dong Yun Shin · Yoon Min Kim · Chang Hyun Park · Sae Jin Hwang · Geon U Gil · Dong-Hee Lim[†]

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

(Received November 1, 2019; Revised November 25, 2019; Accepted November 28, 2019)

Objectives : It would be essential for solving the global warming problem to use renewable energy as well as increase the efficiency of energy production. One of the renewable and efficient energy sources is hydrogen energy, and the electrochemical hydrogen evolution reaction (HER) is the most important reaction in the hydrogen energy production. For HER, inexpensive catalyst development is indispensable because the precious metal Pt is being used as the most efficient catalyst for HER.

Methods : Density functional theory (DFT) calculations were performed using the Vienna ab initio simulation package (VASP) to calculate atomic and electronic structures and total energies using the projector-augmented wave (PAW) method.

Results and Discussion : The HER efficiencies of Pt(111), Pt nanoclusters, and Pt-based core-shell nanoclusters were examined based on the hydrogen adsorption energies (E_{ads}) by using the density functional theory (DFT) calculations. The DFT results demonstrate that Pt nanoclusters (0.5 ~ 2.1 nm in diameter) showed stronger hydrogen adsorption ($E_{\text{ads}} = -0.65 \sim -1.25$ eV) than that of Pt(111) ($E_{\text{ads}} = -0.61$ eV), implying a lower HER efficiency of Pt nanoclusters than Pt(111). On the other hand, a $\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ nanocluster ($E_{\text{ads}} = -0.48$ eV) showed weaker hydrogen adsorption than Pt(111), indicating an increase in the HER efficiency. The weaker hydrogen adsorption on $\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ was attributed to the d -band shift of Pt atoms further away from the Fermi level in negative direction due to the core Ru atoms.

Conclusion : By evaluating the HER efficiency using a descriptor of the hydrogen atom adsorption strength, a Ru-Pt core-shell ($\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$) nanocluster was expected to exhibit the highest HER efficiency among Pt(111), Pt_{55} nanocluster, and $\text{M}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ ($\text{M} = \text{Ni, Co, Mn, Cu, Ru, Ir and Au}$) nanoclusters.

Key Words : Hydrogen Evolution Reaction (HER), Platinum (Pt) Catalysts, Nanocluster, Core-shell, Density Functional Theory (DFT), d -Band Center Theory

[†] Corresponding author E-mail: limkr@cbnu.ac.kr Tel: 043-261-2467 Fax: 043-264-2465

* These authors contributed equally to this work.

© 2019, Korean Society of Environmental Engineers

연구논문

백금 기반 나노클러스터를 활용한 재생가능한 수소에너지 생산 향상 연구

권정안* · 신연정* · 신동윤 · 김윤민 · 박창현 · 황세진 · 길건우 · 임동희†

충북대학교 환경공학과

목적: 지구온난화 현상을 해결하기 위해서는 다양한 화석에너지 저감 노력과 함께 적극적인 재생에너지 활용과 효율 증대 및 수소에너지 사회화로의 필요성이 대두되고 있다. 효율적인 전기화학적 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER)은 수소에너지 사회화에서 해결해야 할 중요한 에너지 화학반응 중의 하나인데, 특히 귀금속 백금(Pt)이 가장 효율 높은 촉매로 사용되기 때문에 이를 대체할 저렴한 촉매 개발이 필수 요소이다. 본 연구에서는 밀도범함수이론(density functional theory, DFT) 계산을 통하여 Pt(111) 및 Pt 기반의 나노클러스터와 코어-셸 나노클러스터(nanocluster)들에 있어서 수소 원자 흡착에너지(E_{ads})를 계산하여 비교 분석함으로써 HER 효율을 비교 예측하였다.

방법: Vienna ab initio simulation package (VASP)를 이용한 projector-augmented wave (PAW) 방법으로써 원자 및 전자 구조와 DFT 에너지를 계산하였다.

결과 및 토의: Pt로만 이루어진 0.5 ~ 2.1 nm 크기의 나노클러스터($E_{ads} = -0.65 \sim -1.25$ eV)는 Pt(111) ($E_{ads} = -0.61$ eV)에 비하여 강한 수소 원자 흡착을 나타내어 HER 효율이 감소될 것으로 평가되었다. 반면, Ru 코어와 Pt 셸을 가진 코어-셸 나노클러스터($Ru_{core}-Pt_{shell}$, $E_{ads} = -0.48$ eV)의 경우 약 -0.13 eV 정도 약한 수소 원자 흡착강도를 나타내어 HER 효율이 증가할 것으로 예측되었다. 이는 코어-셸 나노클러스터의 코어로서 Ru를 사용함으로써 셸 Pt 표면의 전자구조가 보다 안정된 형태로 변화되어 d-band center가 페르미 레벨(Fermi level)로부터 음수 방향으로 멀어지게 되어 약한 수소 원자 흡착을 야기한 것으로 평가되었다.

결론: HER 효율을 간략하게 평가하는 지표(descriptor)로서 수소 원자 흡착 강도 정보를 활용하여 Pt(111), Pt₅₅ 나노클러스터 그리고 $M_{core}-Pt_{shell}$ (M = Ni, Co, Mn, Cu, Ru, Ir 및 Au) 나노클러스터 촉매의 HER 효율을 예측한 결과, $Ru_{core}-Pt_{shell}$ 나노클러스터가 가장 높은 HER 효율을 나타낼 것으로 예측되었다.

주제어: 수소발생반응, 백금 촉매, 나노클러스터, 코어-셸, 밀도범함수이론, d-band center 이론

1. 서론

인류 삶의 향상과 인구 증가는 에너지 수요를 증가시켜왔으며 화석에너지 비중 감소 노력에도 불구하고 각종 오염물질 및 CO₂ 배출량은 지속적으로 증가하고 있다. 2017년 전 세계 CO₂ 배출량은 전년대비 1.4% 증가한 32.6 Gt-CO₂/yr으로 현정책 시나리오(current policies scenario, CPS)를 유지할 경우 2040년 42.5 Gt-CO₂/yr까지 증가할 것으로 예측되고 있다.^{1,2)} 반면, 지속가능한 발전 시나리오(sustainable development scenario, SDS)를 도입한 경우 2040년 17.6 Gt-CO₂/yr^{1,2)}으로 낮아질 수 있으며, 이는 적극적인 재생에너지 활용 및 에너지 효율 증대 기술 개발의 필요성이라 할 수 있다.

연료전지 기술(fuel cell technology)은 전기화학반응을 통해 화학 연료인 수소(H₂) 가스와 산소(O₂) 가스를 물로 전화하는 과정에서 전기를 생산하는 기술로서 CO₂ 발생량 감소에 기여할 뿐만 아니라 높은 에너지 효율로 인해 차세대 에너지 생산 기술로 주목 받고 있다.^{3,4)} 연료전지 기술에서는 안정적인 수소 연료의 공급이 필수적이다. 오늘날 대부분의 수소는 증기와 탄화수소를 이용하는 증기 개질(steam reforming) 공정을 통하여 생산되며⁵⁾ 이는 화석연료의 소비와 CO₂ 배출을 의미하기 때문에 엄격한 의미의 지속가능한 발전 시나리오라고는 볼 수 없다. 따라서 풍력, 태양에너지 등과 같은 재생에너지 발전시설과 물-전기분해(water electrolysis) 공정을 연계하여 CO₂ 배출이 없는 수소

에너지 사회화로의 연구가 진행 중에 있다.⁵⁻⁷⁾

1789년에 처음 관찰된 물-전기분해는 산화전극(anode)에서의 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER)과 환원전극(cathode)에서의 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER)으로 분리된다.

물-전기분해 또한 전기화학적 반응이기 때문에 사용되는 촉매의 특성이 무엇보다 중요하기에 에너지 효율 증가를 위하여 OER⁸⁾과 HER^{5-7,9)} 모두에서 화학 포텐셜을 감소시킬 수 있는 촉매 연구가 활발히 진행되고 있다. HER의 대표적 촉매인 백금(Pt)은 고가의 귀금속이기 때문에 다양한 방법으로 촉매 비용을 저감하려는 연구가 시도되고 있다. 예를 들어, 비교적 저렴한 가격의 대체 원소를 이용하여 Mn 기반의 OER 촉매¹⁰⁻¹²⁾와 Mo, W 및 Ni 기반의 HER 촉매^{6,9,13-16)} 등이 개발되고 있으며, 또한 촉매의 구조적 형태를 나노클러스터(nanocluster, NC)¹⁷⁾나 nanoscaled pores (NSP)¹⁸⁾ 형태로 개조하여 반응 효율 향상을 꾀하고 있다.

나노클러스터는 직경 10 nm 이하¹⁹⁾의 비표면적이 큰 물질로서, 양자 효과(quantum effects) 또는 전자 효과(electronic effects)의 영향으로 나노클러스터 크기에 따라 벌크 물질과 상이한 고유 특성을 갖는다.²⁰⁾ 또한, 코어-셸(core-shell) 나노클러스터는 내부(core)와 외부(shell)가 서로 다른 원소로 구성된 형태로, core 원소 종류를 변화시킴으로 양자 효과와 더불어 서로 다른 원소의 구조적 특성에 기인한 향상된 촉매 효율을 기대할 수 있다. 즉, 나노클러스터의 크기 조절과 core 원소 종류를 적절히 선택함으로써, 예를 들어, 연료전지(fuel cell)²¹⁾, 산소환원(oxygen reduction)²²⁻²⁵⁾, 에탄올산화(ethanol oxidation)²⁶⁾, 산소발생(oxygen evolution)²⁷⁾ 반응 등의 다양한 에너지 생산 목적에 부합한 촉매를 설계할 수 있다. 특히, HER에서도 core-shell 나노클러스터²⁸⁻³⁰⁾를 이용하여 반응 효율을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 그 중에서도 Pt를 shell로 이용하여 향상된 HER 효율을 나타내는 연구들이 보고되었다.³⁰⁻³²⁾ Pt는 HER에 있어 단일 원소 촉매로서 가장 효율이 높은 것으로 알려져 있으며, 향상된 HER 촉매 효율을 나타내는 지표(descriptor)로서 촉매표면에서의 수소 원자 흡착 강도가 활용될 수 있는데, 수소 원자 흡착 강도가 기존 Pt 표면에 비해 새로운 촉매에서 대략 0.1~0.15 eV 정도 약할 경우, 새로운 촉매의 HER 효율이 기존 Pt보다 향상될 수 있음이 보고되고 있다.⁶⁾

이에 본 연구에서는 백금 나노클러스터의 크기에 따른 HER 효율을 예측하여 기존 백금 단일 촉매와 효율을 비교하고, 또한 백금 기반 코어-셸(core-shell) 나노클러스터, M_{core}-Pt_{shell} (M = Ir, Ru, Pt, Au, Mn, Co, Ni, Cu)에서 core 원소를 다양하게 변화시킴으로써 기존 백금 단일 촉매보다

HER 효율이 향상될 수 있음을 증명하였다. 이를 위해, 전자적 특성 및 화학반응 활성도 분석에 광범위하게 이용되는 밀도범함수이론(density functional theory, DFT)을 활용하여 백금 기반 다양한 나노클러스터 촉매 표면에서의 수소 원자 흡착 강도를 계산하여 HER 효율을 예측하였으며, 또한 상태 밀도(density of states) 분석을 통해 향상된 HER 효율의 원인을 분석하고자 하였다.

2. 이론적 계산 방법

2.1. 밀도범함수이론(density functional theory, DFT) 배경

밀도범함수이론(DFT)은 물질의 전자구조와 에너지를 슈뢰딩거 파동함수 대신 전자밀도범함수를 이용하여 양자역학적으로 계산하기 위한 이론이다. 이는 파동함수의 제곱으로 정의되는 전자밀도 함수가 상태함수라는 것과 외부퍼텐셜(external potential)이 정해졌을 때 전자가 바닥상태에 있다면 그때의 에너지가 바닥상태 에너지이며, 반복 계산을 통하여 최저 에너지 상태를 도출할 수 있다는 것이 증명³³⁾됨으로써 도입되었다.

2.2. DFT 계산 방법

DFT 계산은 Vienna ab initio simulation package (VASP)³⁴⁻³⁷⁾를 이용하여 projector-augmented wave (PAW)^{38,39)} 방법으로써 원자 및 전자 구조와 에너지를 계산하였다. 교환상관성 범함수는 generalized gradient approximation (GGA) 기반의 Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE)⁴⁰⁾ 방법으로 계산되었다. Kinetic energy cutoff는 300 eV로 설정하였으며, Brillouin zone 적분 방법은 Pt 벌크구조와 Pt(2×2) 표면에 대하여 각각 12×12×12, 6×6×1 Monkhorst-Pack⁴¹⁾ 방법을 사용하였으며, 나노클러스터 구조에 대해서는 1×1×1 Gamma-centered 방법을 사용하였다. 수소 흡착에너지(E_{ads})는 식 (3)과 같은 방법으로 계산하였다.

$$E_{ads} = E_{\text{substrate+adsorbate}} - (E_{\text{substrate}} + E_{\text{adsorbate}}) \quad (3)$$

여기서, $E_{\text{substrate+adsorbate}}$, $E_{\text{substrate}}$, $E_{\text{adsorbate}}$ 는 각각, 촉매에 수소가 흡착된 상태, 촉매만의 상태, 수소 원자 상태의 총에너지를 나타낸다. 흡착에너지(E_{ads})는 큰 음수(-)일수록 열역학적으로 안정적인 결합상태로서 흡착강도가 강한 것을 의미한다. Pt(2×2) 표면은 가장 안정적인 것으로 알려진 Pt(111) 표면을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 벌크(bulk) 및 표면(surface) 최적화

밀도범함수이론을 이용한 계산을 수행하기 위하여 백금의 bulk구조를 최적화하였다. 백금의 unit cell은 면심 입방구조(face centered cubic, FCC)로 4개의 원자로 구성되어

Fig. 1. (a) FCC structure of bulk Pt, (b) top view of Pt(111)-(2×2) surface model, (c) side view of Pt(111)-(2×2) surface model.

Fig. 2. Icosahedral structures of Pt nanoclusters. (a) Pt_{13} of 13 Pt atoms. (b) Pt_{55} of 55 Pt atoms. (c) Pt_{147} of 147 Pt atoms. (d) Pt_{309} of 309 Pt atoms. (e) Schematic structure of icosahedron.

있다(**Fig. 1**). 백금의 격자상수는 식 (4)의 Birch-Murnaghan 상태방정식(Birch-Murnaghan equation of state)을 통하여 3.9676 Å로 결정하였으며, 이는 실험에서 측정된 값(3.9242 Å)⁴²⁾과 오차가 1.1%로 적절하게 도출되었음을 알 수 있다.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (4)$$

여기서, E 는 총 에너지(total energy, eV), V_0 는 최적화된 단위 격자 체적(equilibrium unit cell volume, Å³), V 는 변형된 체적(deformed volume, Å³), B_0 는 체적탄성률(bulk modulus, eV/Å³), B'_0 는 B_0 를 미분한(the first derivative) 값이다.

최적화된 벌크 격자구조를 바탕으로 원자 간 거리가 가장 조밀한 구조로서 열역학적으로 가장 안정된 상태인 Pt(111) 표면 모델을 결정하였다. 또한 수소 흡착을 위하여 Pt(2×2)로 확장하고 z방향으로 14.5 Å의 진공 공간(vacuum space)을 형성하였다(**Fig. 1**).

3.2. 백금 나노클러스터(nanocluster) 구조 최적화

최적화된 격자상수 3.9676 Å인 Pt bulk를 기준으로 정이십면체(icosahedron)의 Pt 나노클러스터 구조를 최적화하였

Table 1. The diameters of Pt nanoclusters and Pt-Pt atom distance.

	Pt_{13}	Pt_{55}	Pt_{147}	Pt_{309}
Particle size (Å)	5.2	10.4	15.8	21.0
d_{Pt-Pt} (Å)	a	2.77	2.77	2.79
	b	2.77	2.77	2.79
	c	-	4.79	4.75

Fig. 3. (a) Hydrogen adsorption sites of core-shell nanocluster (site 1~6) and the Pt-Pt distance of Pt_{shell} atoms (a~c). (b) The cross section view of the core-shell structure.

다(**Fig. 2**). 총 4종류의 Pt 나노클러스터(Pt_{13} , Pt_{55} , Pt_{147} , Pt_{309})는 각각 원자수가 13, 55, 147, 309개의 Pt로 구성되어 있으며, 구조 최적화 이후의 각각의 Pt 원자 사이의 거리와 입경을 **Table 1**에 나타내었다.

3.3. 코어-셸 나노클러스터(nanocluster) 구조 최적화

앞서 최적화된 Pt 나노클러스터 중 55개의 원자로 구성된 Pt_{55} 를 바탕으로 Pt기반의 여러가지 코어-셸 구조의 나노클러스터를 최적화하였으며, 입경이 1.01 nm로 코어를 구성하는 13개의 원자와 셸을 구성하는 42개의 원자로 구성된다. 코어-셸 구조의 나노클러스터 구조는 **Fig. 3**에 나타난 것처럼 코어 구조 원소로서 Ir, Au, Co, Ni, Mn, Cu, Ru를 사용하였으며 이들 코어를 둘러싸는 Pt를 셸(shell)로 구성하여 총 7개의 코어-셸 나노클러스터에 대하여 구조 최적화 계산을 진행하였다. 또한 각각의 코어-셸 나노클러스터에서의 수소 원자 흡착 특성을 기하학적으로 분석하기 위하여 코어에 해당하는 원자의 크기와 최적화된 코어-셸 나노클러스터 셸 부분의 Pt 원자 사이의 거리를 측정하여 나타냈다(**Table 2**).

3.4. 수소 원자 흡착 특성 분석

3.4.1. 백금 촉매 표면의 수소 원자 흡착 특성

Pt(111)-(2×2) 표면에서 수소 원자의 흡착 위치에 따라 흡착 강도가 다르므로 수소 원자가 흡착할 수 있는 촉매 표면의 위치를 선정하고 각 위치에서의 수소 원자 흡착에너지를 계산하였다. **Table 3**에 나타난 바와 같이 수소 원자가 흡착할 수 있는 위치는 4가지로 나눌 수 있으며 3개의 Pt 원자로 둘러싸여 있는 FCC 위치에서 수소 원자가 가장 강

Table 2. The core atomic size of the core-shell nanocluster and the Pt-Pt distance of the Pt_{shell} atoms.

		Ni	Co	Mn	Cu	Ru	Ir	Au
Metallic bond radii (Å) ^{a)}		1.24	1.25	1.27	1.28	1.34	1.36	1.44
d _{Pt-Pt} (Å)	a	2.62	2.78	2.67	2.69	2.67	2.63	2.78
	b	2.73	2.87	2.74	2.72	2.74	2.71	2.86
	c	4.62	4.81	4.67	4.72	4.67	4.63	4.79

a): N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann, Oxford (1997).⁴³⁾

Table 3. Hydrogen adsorption sites and hydrogen adsorption energy (E_{ads}) in the Pt(111)-(2×2) surface. Gray and white spheres represent platinum (Pt) and hydrogen (H), respectively.

Adsorption sites
Top	Bridge	FCC ^{a)}	HCP ^{b)}
	Adsorption energy			
	Top	Bridge	FCC ^{a)}	HCP ^{b)}
	-0.54	-0.46	-0.61	-0.45

a): Face centered cubic structure site

b): Hexagonal closed-packed structure site

Table 4. Hydrogen adsorption sites and hydrogen adsorption energies (E_{ads}) of the icosahedral Pt nanoclusters.

		Pt ₁₃	Pt ₅₅	Pt ₁₄₇	Pt ₃₀₉
E_{ads} (eV)	Top	-0.99	-0.64	-1.25	-0.65
	Bridge	-0.65	-0.65	-0.71	-0.65
	Hollow	-0.96	-0.52	-0.82	-0.51

하게 흡착(-0.61 eV)하며, HCP 위치(3개의 Pt원자 사이 아래층에 Pt가 위치한 흡착 위치)에서 가장 약하게 흡착(-0.45 eV)함을 알 수 있다. 따라서 수소 원자가 Pt 표면에 흡착할 때의 대표적인 흡착에너지는 가장 흡착 강도가 강한 FCC 위치에서의 흡착에너지인 -0.61 eV임을 알 수 있다.

3.4.2. 백금 나노클러스터에서의 수소 원자 흡착 특성

나노클러스터에서 수소 원자 흡착은 앞서 백금 촉매 표면에서와 마찬가지로 흡착 위치에 따라 흡착 강도가 달라지므로 흡착 위치 선정이 필요하다. Icosahedron 나노클러스터가 20개의 정삼각형으로 이루어진 정이십면체 구조이기 때문에 하나의 면을 기준으로 흡착 위치를 고려하여 Table 4와 같이 대표적인 수소 흡착 위치인 Top, Bridge, Hollow 위치에 수소 원자를 흡착하고 흡착에너지를 계산하였다.

각각의 위치에 따라 Top 위치에서 수소 원자가 가장 강하게 흡착하며 Pt₅₅ 나노 클러스터에서 비교적 흡착이 가장 약하게 나타났다. 수소 원자 흡착 강도가 기존 백금 촉매 표면에 비해 새로운 촉매에서 대략 0.1 ~ 0.15 eV 정도 약할 경우, 새로운 촉매의 HER 효율이 기존 백금 촉매보다 향상

될 수 있음⁶⁾ 고려할 때, Pt 나노클러스터 중 모든 크기의 나노클러스터에서 Pt(111) 표면에서의 수소 흡착보다 강한 흡착을 나타내었기에 본 연구에서 활용한 Pt 나노클러스터는 Pt(111)표면보다 HER 효율이 좋지 않음을 예측할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 나노클러스터는 크기뿐만 아니라 구성 원자의 종류와 구조에 따라 여러 다양한 성질을 가질 수 있는 장점이 있는데, 예를 들어, 코어-셸 구조를 이용하면 단일 촉매에서 볼 수 없는 향상된 촉매 성질을 가질 수 있다. 이에 추가적으로 백금 나노클러스터에 기반한 여러 가지 종류의 코어-셸 나노클러스터에서의 수소 원자 흡착 에너지를 계산하고 비교 및 분석하여 기존 백금 촉매보다 향상된 HER 효율을 나타낼 수 있는지 분석하였다.

3.4.3. 코어-셸 나노클러스터에서의 수소 원자 흡착 특성

수소 원자의 흡착 위치는 앞서 Fig. 3에 나타냈으며, Table 5에 나타난 각 흡착 위치에서의 수소 원자 흡착에너지를 통하여 알 수 있듯이 코어 원소가 Ir, Au, Co, Ni인 코어-셸 나노클러스터의 경우 Bridge 위치에서 가장 강하게 흡착한 반면, 코어 원소가 Ru, Mn, Cu인 코어-셸 나노클러스터의 경

Table 5. Hydrogen adsorption sites and hydrogen adsorption energies (E_{ads}) of the icosahedral core-shell nanoclusters.

	Core	Ni	Co	Mn	Cu	Ru	Ir	Au
E_{ads} (eV)	1	-0.37	0.63	-0.42	-0.96	-0.44	-0.30	-0.57
	2	-0.46	-0.01	-0.55	-0.89	-0.54	-0.31	-0.83
	3	-0.60	0.34	-0.54	-0.80	-0.61	-0.34	-0.78
	4	-0.71	0.22	-0.68	-1.10	-0.70	-0.47	-0.85
	5	0.32	-0.15	-0.51	-0.91	-0.56	-0.37	-0.47
	6	-0.49	0.22	-0.70	-1.04	-0.62	-0.48	-0.70

Fig. 4. Volcano plot schematic of HER activity with hydrogen adsorption energy modified from Carlos G. Morales-Guio et al.⁽⁶⁾ and Nørskov et al.⁽⁴⁴⁾

우, Hollow 위치에서 수소가 가장 강하게 흡착하였다.

HER 효율을 증가시키기 위해서는 촉매 표면에서의 수소 흡착이 원활하게 발생되기 위한 충분히 강한 수소 흡착이 필요하며, 또한 이와 더불어 촉매 표면에서 생성된 수소가 촉매 표면에서 원활하게 탈착되는 것도 중요하기 때문에 적절히 강한 수소 원자의 흡착을 유도할 수 있는 촉매의 특성이 중요하다. HER 효율을 나타내는 Fig. 4의 volcano plot에 따르면 화산 모양의 정점에 해당하는 수소 원자 흡착 에너지를 갖는 촉매가 가장 우수한 HER 효율을 나타낼 수 있음을 나타낸다. 이는 Pt(111)표면에서의 수소 원자 흡착에너지보다 다소 약한(0.1 ~ 0.15 eV) 흡착에너지를 갖는 촉매에 해당한다.

따라서, 본 연구 시스템에서 Pt(111)표면에서의 수소 흡착에너지는 -0.61 eV에 해당하며 이를 기준으로 약 -0.51 ~ -0.46 eV의 수소 원자 흡착에너지를 가질 수 있는 새로운 촉매 물질이 존재한다면 기존 백금 촉매보다 HER 효율이 우수한 촉매라 예측할 수 있을 것이다. 각 코어 원소 Ir, Ru, Au, Mn, Co, Ni, Cu로 구성된 코어-셸 나노클러스터는 차례대로 -1.04, -0.48, -0.85, -0.15, -0.71, -0.70, -0.70 eV의 대표적인 수소 원자 흡착에너지를 갖는다. 따라서 Ru_{core}-Pt_{shell} 코어-셸 나노클러스터의 HER 효율이 가장 우수할 수 있음을 알 수 있다.

추가적으로, Nørskov et al.⁽⁴⁴⁾에 따르면, Gibbs 자유에너

지와 DFT 총에너지를 기반으로 하는 흡착에너지(각각 G_{ads} 와 E_{ads})의 관계는 식 (5)에 의해 기술될 수 있다.

$$G_{ads} = E_{ads} + 0.24 eV \quad (5)$$

식 (5)와 같이 수소 흡착에너지를 Gibbs 자유에너지로써 표현할 수 있으나 G_{ads} 와 E_{ads} 가 선형의 관계가 있기때문에, 서로 다른 촉매 표면에서의 상대적인 수소 흡착에너지 비교를 위해서는 본 연구에서와 같이 DFT 총에너지 값을 활용할 수 있을 것이다.

3.5. HER 효율 향상에 따른 구조적 및 전자적 영향 분석

Ru_{core}-Pt_{shell} 코어-셸 나노클러스터의 HER 효율이 가장 우수한 원인에 대한 기하학적 원인 분석을 위하여 코어 원자의 크기와 셸에 해당하는 Pt 원자 사이의 거리를 비교하였다. 앞서, Pt(111)표면의 Pt-Pt 원자간 거리는 Fig. 3(a)의 정의에 따라 $a = b = 2.81$ 과 $c = 4.86$ Å이며, 각각의 코어 부분에 해당하는 원자의 크기와 코어-셸 나노클러스터의 셸 부분에 해당하는 Pt-Pt 원자간의 거리를 Table 2에서 나타냈다. 코어 원자의 크기가 작을수록 셸에 해당하는 Pt-Pt 원자간의 거리가 대체로 가까워짐을 알 수 있다. 기존 d -band center 이론 연구에 따르면^(45,46), 백금 표면의 원자간의 간격이 넓어질수록 d -band center 값이 페르미 레벨(Fermi level)쪽으로 이동하게 되며, 이로 인해 valence band에 위치해 있을 수 있는 반결합(anti-bonding) 오비탈이 conduction band로 이동함에 따라 흡착물의 흡착 강도가 더 강해짐이 알려져 있다. 이를 고려할 때, 코어 원자 크기가 작을수록 셸 표면의 Pt-Pt 원자간의 거리가 작아지며, 이로 인해 수소 원자의 흡착 강도가 약해질 수 있음을 알 수 있다.

그러나 본 연구에서 원자 크기가 상대적으로 작은 Co_{core}, Ni_{core}, Cu_{core}-Pt_{shell} 나노클러스터의 경우(Table 2), Pt 나노 클러스터보다 셸의 Pt 원자 사이 거리가 가깝다. 그럼에도 불구하고 수소 흡착이 Pt 표면보다 강하게 나타난다(Table 5). 또한 Co, Ni, Cu보다 원자 반지름이 큰 Ru의 경우(Table 2), Ru 코어에 의한 Pt 셸의 원자 사이 간격은 Co, Ni, Cu가 코어인 나노클러스터보다 크지만 다른 코어-셸 나노클러스터의 수소 흡착에 비하여 약한 흡착을 나타내었다. 이는 나노클

Fig. 5. Projected density of states (PDOS) of the shell Pt atoms of clean $\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ and $\text{Pt}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ nanoclusters where hydrogen atom is adsorbed.

러스트에서의 수소 원자 흡착 강도 차이의 원인은 나노클러스터의 구조에 따른 기하학적 원인뿐 만 아니라, 전자구조적 원인 또한 수소 원자 흡착강도 변화에 기여했음을 알 수 있다.

이에, $\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 나노클러스터 구조가 $\text{Pt}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 나노클러스터 구조에 비해 흡착강도가 낮아지는 원인을 분석하기 위하여, 나노클러스터 표면의 Hollow 사이트를 이루고 있는 3개 Pt_{shell} (수소 원자가 흡착되기 이전의 구조)에 대하여 d -오비탈의 상태밀도(density of state, DOS) 분석을 실시하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이, $\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 에서 페르미 레벨(Fermi level) 근처($-3 \text{ eV} < E - E_f < 0 \text{ eV}$)의 상태밀도 피크가 작은 반면, $E - E_f < -3 \text{ eV}$ 이하로 낮아질수록 상태밀도 피크가 커짐을 알 수 있는데, 이는 $\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 표면의 전자구조가 $\text{Pt}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 에 비하여 상대적으로 더 안정된 구조이며 이로 인해 흡착물과의 상호 작용이 상대적으로 약할 수 있음을 나타내는 지표라 할 수 있다. 기존 연구에 의하면^{47,48)}, 페르미 레벨 근처의 전자밀도가 높을수록 흡착물의 흡착 강도가 커짐을 고려할 때, $\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 에서의 수소 원자 흡착강도가 $\text{Pt}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 보다 약함을 알 수 있다. 또한, d -band center 이론에 근거한 분석에서도 $\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 의 값(-2.147 eV)이, $\text{Pt}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 의 값(-1.834 eV)보다 작게 나타났다. 앞서 토의한 d -band center 이론에 근거하여(즉, 음수의 큰 값 d -band center 일수록 흡착물의 흡착강도가 더 약함), 결국 이러한 $\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 의 전자구조 특성으로 인해 $\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 에서의 수소 원자가 상대적으로 더 약한 흡착 강도를 나타냈음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 밀도범함수이론(DFT)을 활용하여 백금 촉매 표면 및 백금 기반의 나노클러스터 그리고 코어-셸 나노클러스터에서의 수소 원자 흡착 강도를 비교하여 수소

발생반응(HER) 촉매로서의 효율을 비교 분석하였으며, 향상된 HER 효율을 나타내는 원자 단위의 원인을 촉매 구조 분석과 촉매 표면의 상태밀도(DOS)를 분석함으로써 해석하고자 하였다. 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 효율적인 수소발생반응을 위한 촉매 조건으로 너무 강하지도 약하지도 않은 적절한 수소 원자 흡착강도를 갖는 특성이 필요한데(즉, 백금 Pt(111)보다 수소 원자 흡착강도가 대략 $0.1 \sim 0.15 \text{ eV}$ 약한 특성), 크기에 따른 백금 나노클러스터(지름 대략 $0.5 \sim 2.1 \text{ nm}$)의 경우, Pt(111) 표면보다 강한 수소 원자 흡착으로 인해 기존 백금 촉매보다 오히려 수소발생반응에 더 적합하지 않을 것으로 예측된다.
- 2) 백금을 기반으로 한 코어-셸 나노클러스터 중 코어와 셸의 원소를 각각 Ru와 Pt를 적용한 $\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 나노클러스터 촉매에서 Pt(111)보다 수소 원자 흡착강도가 0.13 eV 약하게 발생됨을 확인했으며, 이는 기존 백금보다 더 향상된 수소발생반응을 나타낼 수 있음을 나타내는 지표라 할 수 있다.
- 3) Ru 코어가 적용된 코어-셸 나노클러스터($\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$)에서 Ru의 원자 반지름이 Pt보다 작음으로 인해 셸의 Pt 원자간의 간격이 좁아지게 되며, 이로써 수소 원자 흡착물이 셸 Pt 표면에 약하게 흡착되었다. 이는 Ru 원자가 적용됨에 따라 더 안정화된 $\text{Ru}_{\text{core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ 전자구조에 기인한 것인데, 더 안정화된 전자구조는 d -band center가 페르미 레벨에서 음수 방향으로 더 멀어진(즉, 음수의 값으로 상대적으로 더 큰 값을 나타냄) 사실로부터 확인할 수 있다.

결론적으로, 본 연구는 백금 기반의 코어-셸 나노클러스터 모델에서의 수소 원자 흡착 강도와 촉매의 구조적, 전자적 원인을 분석함으로써 향상된 수소발생반응을 위한 새로운 촉매 개발에 있어 기초자료로서 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부의 폐자원에너지화 재활용 전문인력 양성 사업으로부터 지원을 받았습니다(과제번호: YL-WE-19-002). 이에 감사드립니다.

References

1. The International Energy Agency (IEA), World energy outlook 2017(2018).
2. The International Energy Agency (IEA), Global energy & CO₂ status report 2017(2018).
3. S. Srinivasan, R. Mosdale, P. Stevens, C. Yang, Fuel cells:

- Reaching the era of clean and efficient power generation in the twenty-first century, *Annual Review of Energy and the Environment*, 24(1), 281-328(1999).
4. S. H. Kang, C.-M. Lee, D.-H. Lim, Fundamental mechanisms of platinum catalyst for oxygen reduction reaction in fuel cell: density functional theory approach, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 38(5), 242-248(2016).
5. J. Chi, H. Yu, Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production, *Chinese Journal of Catalysis*, 39(3), 390-394(2018).
6. C. G. Morales-Guio, L.-A. Stern, X. Hu, Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution, *Chemical Society Reviews*, 43(18), 6555-6569(2014).
7. H. Zhou, F. Yu, Q. Zhu, J. Sun, F. Qin, L. Yu, J. Bao, Y. Yu, S. Chen, Z. Ren, Water splitting by electrolysis at high current densities under 1.6 volts, *Energy & Environmental Science*, 11(10), 2858-2864(2018).
8. M. Chatenet, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto, Silver-platinum bimetallic catalysts for oxygen cathodes in chlor-alkali electrolysis: Comparison with pure platinum, *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3), D47-D55 (2003).
9. Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, MoS₂ nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 133(19), 7296-7299(2011).
10. D. Jeong, K. Jin, S. E. Jerng, H. Seo, D. Kim, S. H. Nahm, S. H. Kim, K. T. Nam, Mn₅O₈ nanoparticles as efficient water oxidation catalysts at neutral pH, *ACS Catalysis*, 5(8), 4624-4628(2015).
11. K. Jin, A. Chu, J. Park, D. Jeong, S. E. Jerng, U. Sim, H.-Y. Jeong, C. W. Lee, Y.-S. Park, K. D. Yang, G. Kumar Pradhan, D. Kim, N.-E. Sung, S. Hee Kim, K. T. Nam, Partially oxidized sub-10 nm mno nanocrystals with high activity for water oxidation catalysis, *Scientific Reports*, 510279(2015).
12. J. Park, H. Kim, K. Jin, B. J. Lee, Y.-S. Park, H. Kim, I. Park, K. D. Yang, H.-Y. Jeong, J. Kim, K. T. Hong, H. W. Jang, K. Kang, K. T. Nam, A new water oxidation catalyst: Lithium manganese pyrophosphate with tunable Mn valency, *Journal of the American Chemical Society*, 136(11), 4201-4211(2014).
13. D. Voiry, H. Yamaguchi, J. Li, R. Silva, D. C. B. Alves, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda, M. Chhowalla, Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution, *Nature Materials*, 12850(2013).
14. H. I. Karunadasa, E. Montalvo, Y. Sun, M. Majda, J. R. Long, C. J. Chang, A molecular MoS₂ edge site mimic for catalytic hydrogen generation, *Science*, 335(6069), 698-702(2012).
15. T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Hørch, I. Chorkendorff, Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts, *Science*, 317(5834), 100-102(2007).
16. S. Carenco, D. Portehault, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, Nanoscaled metal borides and phosphides: Recent developments and perspectives, *Chemical Reviews*, 113(10), 7981-8065(2013).
17. Z. Chen, D. Cummins, B. N. Reinecke, E. Clark, M. K. Sunkara, T. F. Jaramillo, Core-shell MoO₃-MoS₂ nanowires for hydrogen evolution: A functional design for electrocatalytic materials, *Nano Letters*, 11(10), 4168-4175(2011).
18. J. Kibsgaard, Z. Chen, B. N. Reinecke, T. F. Jaramillo, Engineering the surface structure of MoS₂ to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis, *Nature Materials*, 11963(2012).
19. J. D. Aiken, R. G. Finke, A review of modern transition-metal nanoclusters: Their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 145(1), 1-44(1999).
20. I. P. Suzdalev, P. I. Suzdalev, Nanoclusters and nanocluster systems. Assembling, interactions and properties, *Russian Chemical Reviews*, 70(3), 177-210(2001).
21. J. Luo, L. Wang, D. Mott, P. N. Njoki, Y. Lin, T. He, Z. Xu, B. N. Wanjana, I.-I. S. Lim, C.-J. Zhong, Core/shell nanoparticles as electrocatalysts for fuel cell reactions, *Advanced Materials*, 20(22), 4342-4347(2008).
22. J. Ryu, N. Jung, D.-H. Lim, D. Y. Shin, S. H. Park, H. C. Ham, J. H. Jang, H.-J. Kim, S. J. Yoo, P-modified and carbon shell coated Co nanoparticles for efficient alkaline oxygen reduction catalysis, *Chemical Communications*, 50(100), 15940-15943(2014).
23. J. Ryu, J. Choi, D.-H. Lim, H.-L. Seo, S.-Y. Lee, Y. Sohn, J. H. Park, J. H. Jang, H.-J. Kim, S. A. Hong, P. Kim, S. J. Yoo, Morphology-controlled synthesis of ternary Pt-Pd-Cu alloy nanoparticles for efficient electrocatalytic oxygen reduction reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175, 526-532(2015).
24. D. Y. Chung, S. W. Jun, G. Yoon, S. G. Kwon, D. Y. Shin, P. Seo, J. M. Yoo, H. Shin, Y.-H. Chung, H. Kim, B. S. Mun, K.-S. Lee, N.-S. Lee, S. J. Yoo, D.-H. Lim, K. Kang, Y.-E. Sung, T. Hyeon, Highly durable and active ptfe nanocatalyst for electrochemical oxygen reduction reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 137(49), 15478-15485(2015).
25. S.-Y. Lee, N. Jung, D. Y. Shin, H.-Y. Park, D. Ahn, H.-J. Kim, J. H. Jang, D.-H. Lim, S. J. Yoo, Self-healing Pd₃Au@Pt/C core-shell electrocatalysts with substantially enhanced activity and durability towards oxygen reduction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 666-674(2017).
26. I. Choi, D.-H. Lim, D. Y. Shin, Highly dispersed and COad-tolerant Pt_{shell}-Pd_{core} catalyst for ethanol oxidation reaction: Catalytic activity and long-term durability, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(24), 11335-11344(2018).
27. A. Marshall, B. Børresen, G. Hagen, S. Sunde, M. Tsyppkin, R. Tunold, Iridium oxide-based nanocrystalline particles as oxygen evolution electrocatalysts, *Russian Journal of Electrochemistry*, 42(10), 1134-1140(2006).
28. K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, Noble-metal/Cr₂O₃ core/shell nanoparticles as a cocatalyst for photocatalytic overall water splitting, *Angewandte Chemie International Edition*, 45(46), 7806-7809(2006).

29. N. Sakamoto, H. Ohtsuka, T. Ikeda, K. Maeda, D. Lu, M. Kanehara, K. Teramura, T. Teranishi, K. Domen, Highly dispersed noble-metal/chromia (core/shell) nanoparticles as efficient hydrogen evolution promoters for photocatalytic overall water splitting under visible light, *Nanoscale*, 1(1), 106-109(2009).
30. I. J. Hsu, Y. C. Kimmel, X. Jiang, B. G. Willis, J. G. Chen, Atomic layer deposition synthesis of platinum - tungsten carbide core - shell catalysts for the hydrogen evolution reaction, *Chemical Communications*, 48(7), 1063-1065(2012).
31. S. T. Hunt, M. Milina, Z. Wang, Y. Román-Leshkov, Activating earth-abundant electrocatalysts for efficient, low-cost hydrogen evolution/oxidation: Sub-monolayer platinum coatings on titanium tungsten carbide nanoparticles, *Energy & Environmental Science*, 9(10), 3290-3301(2016).
32. I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, Minimizing the use of platinum in hydrogen-evolving electrodes, *Angewandte Chemie International Edition*, 50(7), 1476-1477(2011).
33. W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138(1965).
34. G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B*, 47(1), 558-561(1993).
35. G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium, *Physical Review B*, 49(20), 14251-14269(1994).
36. G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science*, 6(1), 15-50(1996).
37. G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*, 54(16), 11169-11186(1996).
38. P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 50(24), 17953-17979(1994).
39. G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 59(3), 1758-1775(1999).
40. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868(1996).
41. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13(12), 5188-5192(1976).
42. J. W. Edwards, R. Speiser, H. L. Johnston, High temperature structure and thermal expansion of some metals as determined by x-ray diffraction data. I. Platinum, tantalum, niobium, and molybdenum, *Journal of Applied Physics*, 22(4), 424-428 (1951).
43. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford(1997).
44. J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, Trends in the exchange current for hydrogen evolution, *Journal of the Electrochemical Society*, 152(3), J23-J26(2005).
45. B. Hammer, J. K. Nørskov, Why gold is the noblest of all the metals, *Nature*, 376(6537), 238-240(1995).
46. B. Hammer, J. K. Nørskov, Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts, *Advances In Catalysis*, 45, 71-129(2000).
47. M. P. Hyman, J. W. Medlin, Effects of electronic structure modifications on the adsorption of oxygen reduction reaction intermediates on model pt(111)-alloy surfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(45), 17052-17060(2007).
48. H.-Y. Park, D.-H. Lim, S. J. Yoo, H.-J. Kim, D. Henkensmeier, J. Y. Kim, H. C. Ham, J. H. Jang, Transition metal alloying effect on the phosphoric acid adsorption strength of pt nanoparticles: An experimental and density functional theory study, *Scientific Reports*, 7(1), 7186(2017).