

Structural Effect on the Oxygen Evolution Reaction in the Electrochemical Catalyst FePt

Wonseok JEONG · Gijae KANG · Kyeyoung KIM · Gabin YOON · Kisuk KANG · Seungwu HAN*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

(Received 9 June 2015 : revised 2 July 2015 : accepted 6 July 2015)

We investigated the overpotential of the oxygen evolution reaction for the FePt catalyst by using a density functional theory calculation. We conducted the calculation for two types of FePt catalysts: FePt with an ordered L1₀ crystal structure and FePt with atoms randomly distributed at the face-centered-cubic (FCC) crystal sites. First, we investigated the surface energy of the L1₀ FePt surface and concluded that the reacting surface was a (111) surface because of its low surface energy. Next, we calculated the free energy of the oxygen evolution reaction (OER) steps and obtained the theoretical overpotentials for the two types of FePt catalysts. The overpotentials for the ordered L1₀ and the disordered FCC FePt catalysts were found to be 2.26 V and 2.17 V, respectively. The disordered FCC FePt is expected to have a higher catalyst activity than the ordered L1₀ FePt.

PACS numbers: 82.45.Jn, 31.15.A-, 88.30.E-

Keywords: FePt, Water splitting, Catalyst, Oxygen evolution reaction (OER), ab initio

결정 구조가 FePt 산소 발생 반응 전기 화학적 촉매에 미치는 영향

정원석 · 강기재 · 김계엽 · 윤갑인 · 강기석 · 한승우*

서울대학교 재료공학부, 서울 08826

(2015년 6월 9일 받음, 2015년 7월 2일 수정본 받음, 2015년 7월 6일 게재 확정)

제일원리 밀도범함수이론 계산을 통해 정렬된 L1₀ 결정구조의 FePt와 FCC 구조에서 원자가 무작위로 배치되어 있는 FePt 촉매의 산소 발생 반응 과전압을 알아보았다. 다양한 표면 방위에 대한 에너지 계산 결과, L1₀ FePt의 (111)면이 가장 안정하여 반응에 가장 크게 관여하는 표면임을 알 수 있었다. 산소 발생 반응의 각 단계의 자유 에너지를 계산하여 각 촉매의 이론적 과전압을 계산한 결과, L1₀ 결정구조의 FePt와 원자 배열이 무작위한 FCC FePt의 과전압은 각각 2.26 V, 2.17 V로 원자 배열이 무작위한 FCC FePt의 과전압이 0.09 V 낮게 계산되었다. 이는 산소 발생 반응 촉매로서 널리 쓰이는 Pt의 과전압인 2.55 V 보다 낮은 값이다.

PACS numbers: 82.45.Jn, 31.15.A-, 88.30.E-

Keywords: FePt, 물 분해, 촉매, 산소 발생 반응, 제일 원리 계산

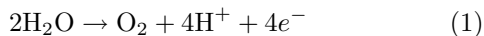
*E-mail: kensou3@snu.ac.kr



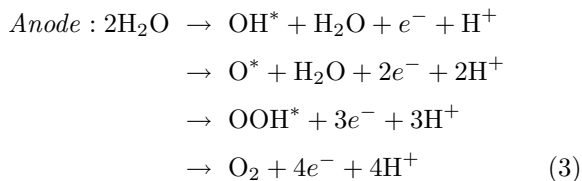
I. 서론

수소 가스를 이용한 수소 에너지는 탄소를 발생시키지 않아 유력한 차세대 에너지원 후보로 각광받고 있다. 태양광을 이용한 전기화학적 물 분해는 수소 에너지의 연료인 수소 가스를 가장 환경친화적으로 얻는 방법으로서 최근 많은 각광을 받고 있다.

일반적인 전기화학적 물분해 반응식은 다음과 같다 [1].



물의 전기화학적 분해는 산소 발생 반응 (Oxygen Evolution Reaction, OER)과 수소 발생 반응 (Hydrogen Evolution Reaction, HER)의 두 개의 반쪽 반응으로 이루어져 있는데, 양극에서 수소 발생 반응이, 음극에서 산소 발생 반응이 일어난다.



표준상태에서 열역학적으로 계산한 산소 발생 반응의 전압은 1.23 V이다. 그러나 실제 물분해 반응에서는 활성화 과전압 (activation overpotential), 농도 과전압 (concentration overpotential), 저항 과전압 (resistance overpotential) 등 여러 가지 원인에 의한 과전압 (overpotential, η)이 발생한다.

태양광 플럭스 (10 mA/cm^2) 하에서 과전압은 음극의 수소 발생 반응보다 양극의 산소 발생 반응에서 크게 발생하는 것으로 알려져 있다 [2,3]. 따라서 적절한 촉매를 통해 산소 발생 반응의 과전압을 감소시켜 물분해에 필요한 전압을 열역학적 최소전압인 1.23 V에 가깝게 낮출 필요가 있다.

물 분해 촉매로 흔히 사용되는 물질들은 Pt, TiO_2 , Co 기반 물질, Bi 등이 있으며, 그중 Pt는 높은 촉매 효율을 보여 예로부터 활발히 연구되고 있다. Pt는 산소 생성 반응의 반대 반응인 산소 환원 반응 (Oxygen Reduction Reaction, ORR)의 촉매로도 높은 효율을 보이는 것으로 알려져 있다. 그러나 희소 금속인 Pt는 가격이 매우 비싸며 제조 과정이 까다롭기 때문에, 연료 전지의 산소 환원 반응 촉매로서는 순수한 Pt 금속보다 Fe, Co, Ni 등의

전이 금속과 결합한 합금이 더 많이 사용된다 [4,5]. 최근 들어 Pt와 전이금속의 합금이 경제적 측면뿐 아니라 촉매 효율 측면에서도 더 뛰어나다는 분석이 제시되고 있으며, 그중 Fe와 Pt가 1대1로 결합한 FePt 나노 입자의 경우 순수한 Pt 촉매보다 산소 환원 반응 활성도 (ORR activity)가 뛰어나다는 연구 결과들이 발표되었다 [6-8].

실험적으로 합성된 FePt는 면심입방 (FCC) 결정 구조 (이하 d-FePt) 내에서 격자점에 Fe와 Pt 원자가 무질서하게 분포된 결정구조 상태를 이룬다. 합성된 FePt에 530°C 이상의 열을 가하면 상전이가 일어나며, 원자 배열이 무질서한 FCC 구조에서 Fe 원자 층과 Pt 원자 층이 (100) 면과 (200) 면으로 번갈아 나타나는 체심정방 (FCT) 구조 (이하 o-FePt)로 바뀌게 된다. 이러한 형태의 구조를 $L1_0$ 구조라고 지칭한다 [9-11].

현재까지 산소 환원 반응 촉매로서 FePt에 대한 연구는 실험적, 이론적으로 많이 진행되었으나, 산소 생성 반응의 촉매로서의 FePt는 상대적으로 연구가 미흡한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 Pt와 Fe가 1대 1로 결합한 FePt 촉매에서의 산소 발생 반응을 이론적으로 분석했다. FePt의 산소 환원 반응 촉매로서의 역할을 분석한 연구에서는 무질서한 FCC 구조의 d-FePt보다 $L1_0$ 구조의 o-FePt의 촉매 효율이 더 뛰어나다는 결과가 보고된 바 있다 [7]. 이에 이번 연구에서는 o-FePt와 d-FePt에 대해 밀도범함수이론 (Density Functional Theory) 계산을 수행하여 FePt의 구조가 촉매 효율에 미치는 영향을 알아보았다.

II. 계산 방법

모든 밀도범함수이론 계산은 EDISON 사업 중앙센터에서 제공하는 Linear Combination of Atomic Orbitals 기반 Density Functional Theory 전자구조계산 SW과 [12] VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [13] 코드를 통해 계산을 수행하였다. 일반화된 기울기 근사법 (Generalized Gradient Approximations, GGA) [16]을 이용한 PAW 유사 퍼텐셜 (Projector-augmented Wave Pseudopotential) 방법을 사용하였다 [14,15]. 표면 모델링은 총 8개의 FePt 층으로 이루어진 슬랩을 사용했으며, 진공 슬랩을 15 \AA 로 설정하여 주기경계조건 (Periodic Boundary Condition)에 의한 슈퍼셀 간의 상호작용이 최소화되도록 했다. 평면파 전개를 위한 에너지 한계치로 순수한 FePt 구조는 300 eV 를, 반응물과 결합한 구조는 400 eV 를 사용하였으며, 역격자 공간에서의 k-point 샘플링은 Γ 포인트를 사용하였다. o-FePt의 슬랩

Table 1. Surface energy and surface energy per fomular unit of d-FePt with different surface coordinates.

Orientation	Slab Energy [eV/fomular unit]	Surface Energy [meV/Å ²]
(100)	-12.02	32.80
(110)	-11.83	42.41
(111)	-12.09	26.98

은 알려진 L1₀ 구조의 FePt 슬랩에 격자 구조와 원자 구조를 최적화시켜 얻었다. 최적화된 구조의 격자 상수 a 는 3.91 Å이며 격자 상수 c 는 3.74 Å으로 c/a 비율은 0.95이다 [17]. d-FePt 슬랩을 만들 때 알려진 격자 상수 3.84 Å를 갖는 FCC 구조의 슬랩을 형성한 후 난수 생성을 통해 각 격자 점에 Fe 원자와 Pt 원자를 무작위로 배치하였다 [18]. 이때 원자들의 전체 비율이 1대1이 되도록 했다. 계산에 사용된 모든 구조의 최적화는 각 원자가 받는 힘이 0.02 eV/Å 이하가 되도록 하였다. W. H. Butler 등의 연구 결과에 따르면 강자성 상호작용 (Ferromagnetic Coupling)을 이룬 FePt가 에너지적으로 가장 안정한 것으로 알려져 있다 [19]. 따라서 이 연구에서는 모든 스핀의 방향이 (001) 면에 수직인 방향으로 정렬한 강자성 형태의 스핀 배열에 대해 계산을 수행하였다.

III. 결과 및 토의

산소 발생 반응에 가장 크게 관여하는 o-FePt의 표면 방위를 알기 위해 o-FePt 표면의 방위에 따른 표면 에너지를 다음과 같이 계산한다.

$$\gamma = \frac{E_{slab} - E_{bulk}}{2A} \quad (4)$$

E_{slab} 과 E_{bulk} 는 각각 슬랩과 벌크의 에너지를 나타내며 A 는 표면적을 뜻한다. 각 방위에 따른 표면 구조는 Fig. 1과 같으며, 각 구조의 표면 에너지와 원자 당 표면 에너지를 Table 1에 나타내었다.

계산 결과 (111) 면이 가장 낮은 표면 에너지를 가짐을 알 수 있으며, 이하의 계산에서는 (111) 면을 지정하여 계산을 수행하였다. o-FePt와 d-FePt의 격자 구조는 Fig. 2에 나타내었다. o-FePt는 (111)면을 표면 방위로 가지는 체심정방 (FCT) 격자 구조를 가지고 있다.

물 분해 반응에서 산소 발생 반응은 여러 단계에 걸쳐 일어나는데, 각 단계에 해당하는 반응식은 다음과 같다.

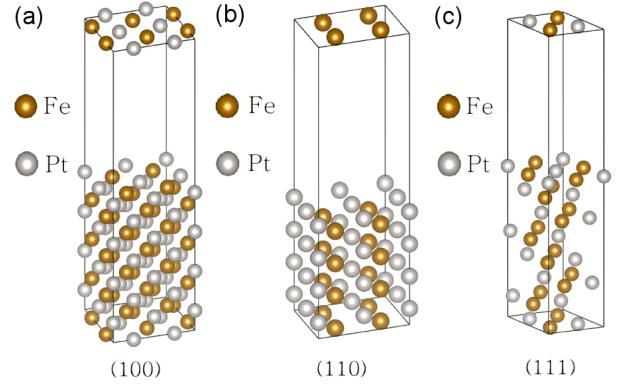
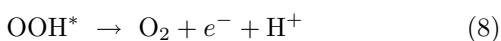
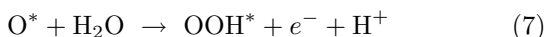
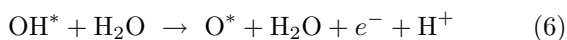
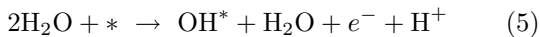


Fig. 1. (Color online) Lattice structure of o-FePt with (a) (100), (b) (110), (c) (111) surface coordinates.

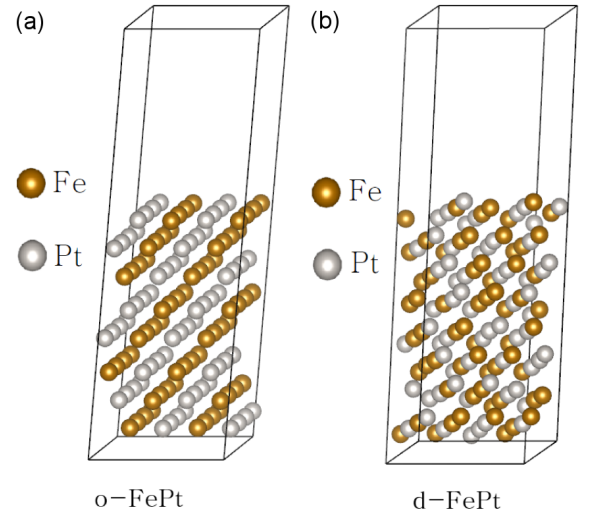


Fig. 2. (Color online) Lattice structure of (a) o-FePt and (b) d-FePt.

각 반응 단계의 자유 에너지는 다음과 같이 나타낼 수 있다 [20].

$$\Delta G1 = E(\text{OH}^*) - E(*) - E(\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2}E(\text{H}_2) - eU \quad (9)$$

$$\Delta G2 = E(\text{O}^*) - E(\text{OH}^*) + \frac{1}{2}E(\text{H}_2) - eU \quad (10)$$

$$\Delta G3 = E(\text{OOH}^*) - E(\text{O}^*) - E(\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2}E(\text{H}_2) - eU \quad (11)$$

$$\Delta G4 = E(\text{O}_2) - E(\text{OOH}^*) + E(*) + \frac{1}{2}(E(\text{H}_2)) - eU \quad (12)$$

U 는 표준상태에서 정상 수소 전극 (Normal Hydrogen Electrode, NHE)에 대해 측정된 퍼텐셜이다. 식 (9)-(12)의 합은 실험적으로 구할 수 있는 두 물 분자의 생성 자유에너지인 4.92 eV의 음의 값으로 고정하였다. 이는 GGA-DFT 계산의 경우 분자간 결합 에너지를 과소평가

Table 2. Free energy of reactant and product with o-FePt and d-FePt catalyst.

Free Energy [eV]	*	O*	OH*	OOH*	H ₂ O	H ₂
o-FePt	-782.70	-788.04	-792.45	-796.45	-14.03	-6.72
d-FePt	-769.19	-774.88	-779.05	-783.38	-14.03	-6.72

Table 3. Free energy of reaction steps in 0 V and 1.23 V when o-FePt catalyst is used [eV].

Voltage	Step 1	Step 2	Step 3	Step 4
0 V	0.92	1.05	2.26	0.70
1.23 V	-0.31	-0.18	1.03	-0.54

Table 4. Free energy of reaction steps in 0 V and 1.23 V when d-FePt catalyst is used [eV].

Voltage	Step 1	Step 2	Step 3	Step 4
0 V	0.80	0.81	2.17	1.14
1.23 V	-0.43	-0.42	0.94	-0.09

하는 경향이 있기 때문이다. 계산에서 pH를 0이라 가정했으므로 H⁺와 관련된 자유에너지는 0이다. 두 표면 구조에 각각의 분자를 흡착시켜 자유 에너지를 계산하였으며 (Table 2), OH*가 흡착된 배치를 대표적인 예로서 Fig. 3에 나타내었다. 계산된 자유 에너지와 알려져 있는 H₂O, O₂, e⁻의 자유에너지값을 이용하여 각 단계를 계산했으며, 그 결과를 Table 3과 Table 4에 나타내었다.

위 식에서 이론적으로 계산할 수 있는 과전압 값은 다음과 같다.

$$\eta = \max[\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4]/e - 1.23[V] \quad (13)$$

Table 3과 Table 4에서 1.23 V 전압을 걸었을 때 3단계의 반응 에너지가 양수임을 확인할 수 있으며, 따라서 3단계 반응의 반응 에너지를 0으로 만드는 전압과 1.23 V 전압의 차가 과전압이다.

Fig. 4는 각 구조의 반응 단계에 따른 자유에너지 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯 o-FePt와 d-FePt 촉매의 과전압은 각각 2.26 V, 2.17 V로 d-FePt가 0.09 V 낮은 과전압을 보였다. 이는 Rossmel's의 연구에서 알려진 Pt 촉매의 산소 생성 반응 과전압 2.55 V보다 낮은 값으로, 산소 환원 반응뿐 아니라 산소 생성 반응에서도 FePt가 매우 높은 촉매 활성도를 가짐을 뜻한다 [1]. 또한 산소 환원 반응 (ORR)에서 o-FePt가 d-FePt보다 더 높은 촉매 효율을 보인 것에 반해, 산소 생성 반응에서는 d-FePt의 촉매 효율이 더 높음을 알 수 있다. 따라서 FePt 나노입자를 산소 생성 반응 촉매로써 사용할 경우 별도의 열처리 공정이 없이도 높은 촉매 효율을 기대할 수 있을 것으로 예상된다.

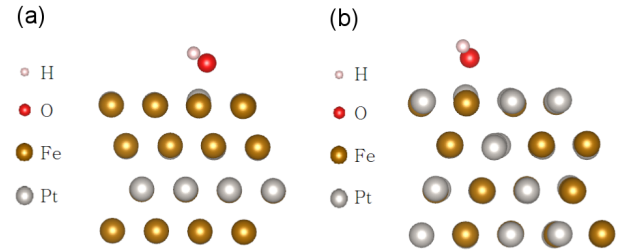
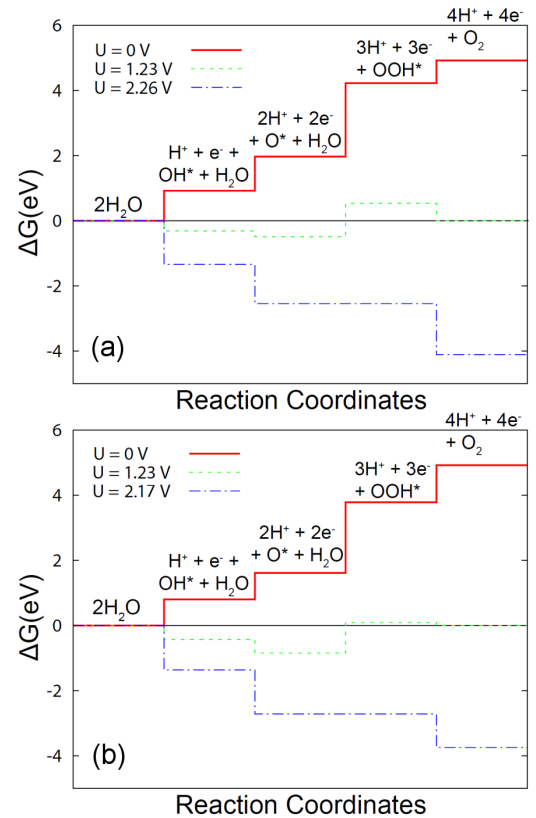
Fig. 3. (Color online) OH⁻ molecule's position on the surface of (a) o-FePt and (b) d-FePt during OER.

Fig. 4. (Color online) Free energy variation through OER with (a) o-FePt and (b) d-FePt catalyst.

IV. 결론

일반화된 기울기 근사법 (GGA)을 사용한 밀도범함수이론을 통해 정렬된 L1₀ 구조의 o-FePt와 FCC 구조에서 원자의 배열이 무작위한 d-FePt의 산소 발생 반응의 과전압을 알아보았다. 화학 반응에 관여하는 정렬된

o-FePt의 표면 방위는 표면 에너지가 가장 낮은 방위인 (111) 면으로 계산하였다. 과전압 측정 결과 o-FePt와 d-FePt의 과전압은 각각 2.26 V, 2.17 V이었다. 산소 환원 반응과 달리 산소 생성 반응에서는 d-FePt의 촉매 효율이 더 높은 것으로 나타났다. 이 연구는 Pt와 전이금속 합금이 보다 저렴하고 높은 활성도의 산소 생성 반응 촉매로 적용 가능성을 보였다.

감사의 글

본 논문은 2015년도 정부 (미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다 (No. NRF-2012-M3C1A 6035302).

REFERENCES

- [1] J. Rossmeisl, A. Logadottir and J. K. Nørskov, *Chem. Phys.* **319**, 178 (2005).
- [2] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher and Q. Mi *et al.*, *Chem. Rev.* **110**, 6446 (2010).
- [3] T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath and T. S. Teets *et al.*, *Chem. Rev.* **110**, 6474 (2010).
- [4] J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson and H. A. Hansen *et al.*, *Nat. Chem.* **1**, 552 (2009).
- [5] E. Antolini, J. R. C. Salgado and E. R. Gonzalez, *Sci. Dir.* **160**, 957 (2006).
- [6] S. Guo and S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 2492 (2012).
- [7] J. Kim, Y. Lee and S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4996 (2010).
- [8] V. Mazumder, M. Chi, K. L. More and S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7848 (2010).
- [9] C. Rong, D. Li, V. Nandwana, N. Poudyal and Y. Ding *et al.*, *Adv. Mater.* **18**, 2984 (2006).
- [10] R. A. Ristau, K. Barmak, L. H. Lewis, K. R. Coffey and J. K. Howard, *J. Appl. Phys.* **86**, 4527 (1997).
- [11] Z. R. Dai, S. Sun and Z. L. Wang, *Nano Lett.* **1**, 443 (2001).
- [12] <http://nano.edison.re.kr> (accessed June 4, 2015).
- [13] G. Kresse and J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [14] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [15] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [17] T. J. Klemmer, N. Shukla, C. Liu, X. W. Wu and E. B. Svedberg, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2220 (2002).
- [18] M. S. Seehra, V. Singh, P. Dutta, S. Neeleshwar, Y. Y. Chen *et al.*, *Appl. Phys.* **43**, 145002 (2010).
- [19] Z. Lu, R. V. Chepulsii and W. H. Butler, *Phys. Rev. B* **81**, 094437 (2010).
- [20] M. Bajdich, M. Garcia-Mota, A. Vojvodic, J. K. Nørskov and A. T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13521 (2013).