



〈Research Article〉

제일원리 전산모사법을 이용한 폐양액 수전해용 코발트 산화물 촉매의 흡착 이온 특성 연구

우주완^a, 이종민^b, 서민호^{a*}

^a부경대학교 공과대학 나노융합공학과, ^b한국에너지기술연구원 연료전지실증연구센터

Investigating adsorption ion characteristics on cobalt oxides catalyst in electrolysis of waste alkaline solutions using ab-initio study

Juwan Woo^a, Jong Min Lee^b, MinHo Seo^{a*}

^a Department of Nanotechnology Engineering, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48547, Republic of Korea

^b Fuel Cell Research & Demonstration Center, Future Energy Research Division, Korea Institute of Energy Research (KIER), 20-41 Sinjaesaengeneogi-ro, Haseo-myeon, Buan-gun, Jeollabuk-do, 56332, Republic of Korea

(Received 28 November, 2023 ; revised 14 December, 2023 ; accepted 15 December, 2023)

Abstract

In the industry, it is recognized that human activities significantly lead to a large amount of wastewater, mainly due to the increased use of water and energy. As a result, the growing field of wastewater resource technology is getting more attention. The common technology for hydrogen production, water electrolysis, requires purified water, leading to the need for desalination and reprocessing. However, producing hydrogen directly from wastewater could be a more cost-effective option compared to traditional methods. To achieve this, a series of first-principle computational simulations were conducted to assess how waste nutrient ions affect standard electrolysis catalysts. This study focused on understanding the adsorption mechanisms of byproducts related to the oxygen evolution reaction (OER) in anion exchange membrane (AEM) electrolysis, using Co_3O_4 as a typical non-precious metal catalyst. At the same time, efforts were made to develop a comprehensive free energy prediction model for more accurate predictions of OER results.

Keywords : Electrolysis; Electrocatalyst; Oxygen evolution reaction; Density Functional Theory; Waste nutrient solutions.

1. 서 론

산업혁명 이후로, 화석연료의 사용이 늘어나면서 전체 에너지 사용량의 80% 이상을 차지하게 되었고 이 때문에 CO_2 배출도 급증하여 지구 온난화를 일으키며 대기 및 환경 오염으로 인해 인간의 건강과

다양한 생명체에 해를 끼쳐 문제가 되고 있다[1, 2]. 이로 인해 신기후체제 및 글로벌 탄소 넷제로(Net-Zero)에 대응하기 위해 수소경제체제로의 전환에 대해 국가적인 관심이 크게 증대되고 있으며, 이러한 위협에 대응하기 위해 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다[3]. 여러 대체 에너지 해결책 중, 화석연료 대신 지속 가능한 에너지원으로서 풍력, 수력, 바이오매스, 태양, 그리고 수소에 대한 탐구가 진행

*Corresponding Author : Min Ho Seo
Department of Nanotechnology Engineering, Pukyong National University
E-mail: foifrit@pknu.ac.kr

중이다. 이 중에서도 수소는 특히 주목받는데, 그 이유는 환경 문제를 유발하지 않으면서 에너지 저장 및 변환에 유리하며, 재원도 풍부하기 때문이다 [4].

수소의 가장 큰 특징은 수소에서 전기로, 그리고 다시 전기에서 수소로의 쉬운 변환 가능성과 이 과정에서 발생하는 부산물이 오직 물 뿐이라는 점이다 [5-9]. 수소는 천연가스 처리, 태양열, 바이오매스, 전기 분해 등의 방법으로 얻어질 수 있다. 현재 대부분의 수소 생산은 천연가스 처리를 통해 이루어 지지만, 이 방식은 화석 연료에서 수소를 추출하기 때문에 완전한 재생 에너지원이라 할 수 없다[10]. 하지만 전기를 사용하여 물에서 산소와 수소를 분리하는 수전해라고 불리는 물 전기분해 방법을 통해 얻은 수소는 진정한 의미의 지속 가능한 에너지 원이 될 수 있다[11].

다양한 수전해 기술 중, Alkaline 방식은 경제적이지만 낮은 전류 밀도와 내식성 문제가 있으며 [12], Proton exchange membrane(PEM) 방식은 효율적이지만 설치 비용이 높고 귀금속 촉매의 사용이 필요하다[13]. 이 두 기술의 단점을 보완하기 위해 두 방식의 장점을 동시에 합친 Anion Exchange Membrane Water Electrolysis(AEMWE) 기술이 개발되고 있다. [14] 알칼리 환경에서 작동하는 AEMWE의 특징상 산화물 등의 작동환경에서 고체상으로 안정한 비귀금속 전기화학촉매 사용이 가능한 장점이 있으며, 기존 방법들보다 저렴한 비용으로 고순도 및 고압의 수소를 생산할 수 있다. 그러나, AEMWE에서 사용되는 비귀금속은 높은 활성 장벽과 저항 손실로 인해 낮은 촉매 활성과 효율을 보임으로 이를 극복하기 위한 소재를 개발하는 연구가 진행되고 있다.

또한, 수전해를 기반으로 한 수소 에너지 산업이 급속도로 성장하면서, 수소 생산을 위해 많은 양의 정제된 물이 사용되고 있다[15, 16]. 수소 에너지 사용은 환경 및 에너지 위기를 해결하는 데 도움이 될 수 있지만, 현재 수전해 기술로 수소를 생산하는 데는 고순도화 된 물이 필요하며, 이를 위해 담수 및 재처리 공정을 거쳐야 함을 의미한다. 따라서 정제된 물 대신 다른 전해질을 사용할 수 있는 수전해 시스템 개발은 기존의 방식에 비해 비용적인 부분에서 큰 절감을 기대할 수 있을 것이다 [17]. 인간의 활동과 산업화는 대량의 폐수가 발생하며 이러한 폐수를 자원화하여 수소를 생산하는 기술이 주목받고 있다[15].

폐양액을 이용한 수전해 수소 생산기술을 위해서는 폐양액에 존재하는 다양한 이온들이 수전해 시스템에서 주는 영향을 최소화하여 성능 및 내구성을 확보하여야 한다. 성능 및 내구성 확보를 위해 기존의 실험을 이용한 경험적인 접근법에서 벗어나 범밀도이론함수(Density functional Theory)를 기반으로 하는 제일원리 전산모사를 이용하여 기존 수전해용 촉매들이 폐양액 이온들에 의해 미치는 영향에 대한 메커니즘을 이해하게 되면 기존의 실험을 이용한 경험적인 방식에 비해 빠른 속도로 진행이 가능하며 실험이 가지는 제한적인 부분을 배제할 수 있어 소재 성능과 내구성을 향상시키는 설계 변수를 간편하게 탐색하면서 연구 생산성을 증대시킬 수 있다[18].

산소 생성 반응의 과전압을 줄이는 것은 전기분해 과정에서 중요한 부분이다. 일반적으로는 비싼 귀금속 촉매가 사용되지만[19], 이러한 촉매의 가격과 제한된 공급 때문에 대체될 수 있는 더 경제적인 촉매 물질이 필요하다[20]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 전이금속 산화물, 특히 Cu와 Co는 PGM 대체 촉매로서의 잠재력이 높아 주목받고 있다[21, 22].

본 연구에서는 산소 생성 반응에서의 잘 알려진 전극소재로 Co 산화물을 선정하였고 이 Co 산화물의 결합 구조를 포함하는 촉매 구조 탐색을 위해 우선적으로 결합구조를 갖는 Co 산화물의 에너지 컨벡스 홈 도시를 통한 촉매 구조를 분석하고, 산화물계 결합구조에 따른 조성 식별 후, 제일원리 전산모사로 우선순위 선정을 하고, 코발트, 산소 및 결합조성이 조절된 구조에서 표면 모델을 탐색하고 선정하여 산소 반응 모델을 자유에너지 예측 모델을 구축하였다.

그 후 양자화학 기반 폐양액 내 이온과 산화물계 표면의 전극 활성 반응 모사를 위한 이온과 코발트 산화물계 표면과의 부산물 흡착 메커니즘을 규명하기 위해 폐양액 내에 존재하는 불순물 원자들로부터 대표적인 흡착종들을 선정한 뒤, 제일원리 전산모사로 흡착종들의 구조 안전화를 수행하여 흡착에너지를 계산하고, 전자구조 분석을 통해 산소 활성의 영향을 분석하였다. 이를 바탕으로 폐양액 내 불순물 원자들이 Co_3O_4 표면에 흡착하여 어떤 영향을 미치는 지 확인하고 불순물 원자들의 영향을 최소화할 수 있는 모델을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

금속 산화물 표면에 대한 폐양액의 부산물에 대한 흡착 특성과, 산소생성반응 활성을 조사하기 위해, Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 프로그램을 활용하여 밀도 범함 이론 계산 (DFT) 을 수행하였다[23, 24]. 핵전자 간의 상호작용을 대체하기 위해 The Project Augmented Wave (PAW) 가상 포텐셜이 사용되었다[25, 26]. 전자의 교환-상관 에너지는 수정된 Perdew-Burke-Ernzerhof 함수 (RPBE) 와 generalized gradient approximation (GGA) 로 표현되었다[27-29]. Kohn-Sham 파동 함수는 520 eV의 절단 에너지 (cut off energy)로 평면 파동 기저 집합 (plane-wave basis set)을 통해 확장되었다 [30]. 상관 효과(correlation effects)의 개선과 자기 상호 작용 오류 (self-interaction error) 감소를 위해 Hubbard U 파라미터 (GGA+U)를 적용하였고, Methfessel-Paxton smearing 방법을 사용했다 [31-32]. Co 원소에 대한 최적화된 상호작용 파라미터 U_{eff} ($U_{\text{eff}} = U - J$) 값은 각각 3.4 3 eV를 사용하였다[33]. 모든 이온들은 구조 최적화 중에 완전히 이완되었고, 총 에너지가 1×10^{-4} eV 이내로 수렴될 때까지 이완되었다. Bulk model의 KPOINT는 $21 \times 21 \times 21$ 이고 표면은 (110)결정 구조를 가지며 표면의 KPOINT는 $6 \times 6 \times 1$ 을 가진다. 주기적 경계 조건(Periodic boundary conditions) 이 각 단위 셀에 적용되었고 [34], 이미지 간의 상호 작용을 피하기 위해 30 Å의 진공 공간이 사용되었다. Brillouin 영역을 샘플링하기 위해 Co_3O_4 (110) 단위 셀에 $9 \times 9 \times 1$ k 포인트의 감마 포인트 메시가 사용되었다. 대량 Co_3O_4 의 구조 최적화 이후, 특정 표면 방향들에 따라 표면 모델들을 설계한 후 상대적으로 낮은 표면에너지를 가진 (110)면에서 폐양액 흡착물인 K, Ca, Mg, P, N을 고려하여 흡착에너지를 계산하였으며, 특정 표면들에 산소 중

간체를 첨가하여 자유 에너지 다이어그램을 도시하였다.

3. 결과 및 고찰

밀도범함수이론(Density Functional Theory)은 전자구조기반 전산모사기법으로 원자, 분자와 같은 다체 시스템의 에너지, 전자구조를 정확하게 예측할 수 있으며 인위적인 매개변수 도입 없이 소재 자체의 물성을 산출함으로써 전기화학 현상의 근본적인 메커니즘을 높은 정확도를 가진 전산모사 방법이다. 이러한 전자구조에 기반한 양자화학기반 전산모사는 산소의 흡착종에 대한 이해를 바탕으로 열역학적 물성 및 성능을 예측할 수 있다.

수전해/연료전지 시스템에 의한 안정적인 수소 생산 및 사용을 위해서는 높은 촉매 활성과 내구성이 중요하다. 산화극 혹은 환원극에서 산소 생성/환원 반응을 위해 4전자 반응을 필요로 하며 이 환경에서 적절한 산소에 대한 흡착세기를 가지는 표면 물성을 조절해야 높은 활성을 담보할 수 있다. Pt, IrO_2 및 RuO_2 와 같은 귀금속 촉매는 산소 생성/환원 각각의 반응에 대해 과전압이 낮고 촉매 활성이 높으나 고가의 물질이기에 비용적인 측면에서 큰 단점을 가진다. 반면에 Co이나 Ni같은 전이금속계 소재는 귀금속보다 저렴하면서도 높은 활성과 내구성을 동시에 만족하기에 비용절감 목적에 적합한 소재라고 할 수 있다. 그 중 Co 계열의 산화물은 산소생성반응에서 높은 활성도를 가지기 때문에 귀금속계 소재를 대체할 수 있을 것으로 기대되며 이러한 이유로 폐양액 수전해 산소 생성 반응에 이용되는 전극물질로 Co 산화물을 선정하여 계산을 수행하였다[21, 22].

우선 Figure 1 (a) 와 같은 28개의 원자개수를 가지고 Trigonal 결정 구조를 가지면서 스피넬 구조

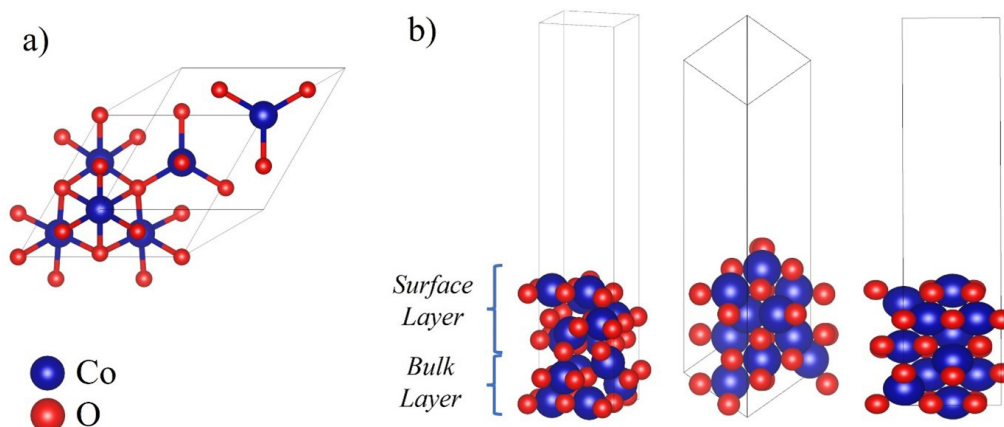


Fig. 1. Co_3O_4 Slab model image (a) Bulk model (b) (110) model.

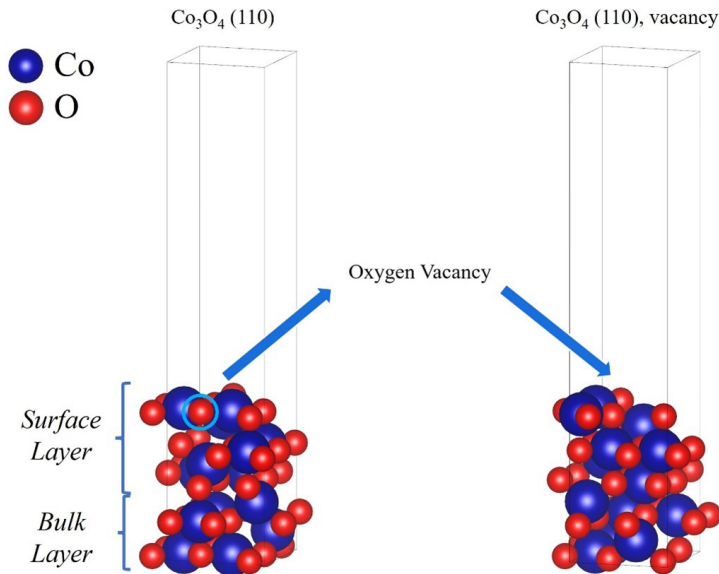


Fig. 2. perfect crystal structure Co_3O_4 surface model, 8.33 Vacancy at % Co_3O_4 surface model.

를 갖는 Co 산화물 bulk모델을 제일원리 전산모사 수행과 DFT모델링을 통해 Figure 1 (b)와 같이 56개의 원자수를 가지면서 Co_3O_4 구조 중 가장 안정한 구조인 (110) 결정구조를 가지는 표면 모델로 모델링하였다[33].

순수한 물을 사용하는 수전해 시스템에서 Co 산화물은 Cu와 같은 전이금속을 도입하면 산소 생성 반응에 높은 활성을 도시하며, 혹은 에칭등의 산소결함구조 제어를 통해 산소반응의 활성에 영향을 미칠 수 있음을 문헌상에 보고되고 있다 [16, 22]. 폐양액의 흡착종의 영향을 도시하기 위한 모델을 구축하기 위해 완벽한 결정구조를 가진 Co_3O_4 의 표면 모델을 포함하여 산소결함구조를 고려한 표면모델을 정의하였다. Co_3O_4 의 bulk 모델로 부터 가장 낮은 표면에너지를 가진 (110) 결정구조 표면 모델을 정의하고 표면 결함 원자 비율을 (Vacancy at.%) 를 8.33, 16.67, 25, 33.33, 41.67, 50.00 at.% 로 조절하여 모델을 정립하였다. Figure 2은 완벽한 결정 구조를 가진 Co_3O_4 표면 모델과 8.33 Vacancy at.%를 갖는 Co_3O_4 표면 모델을 도시한 것을 나타낸다.

$\text{Co}_3\text{O}_4(110)$ 표면모델에서 산소의 결함구조를 모델링 하기 위해서는 산소의 위치와 개수에 따라 수많은 확률배열 (configuration)이 존재하므로 확률에 따른 구조는 모두 디자인하고 제일원리 전산모사를 수행 후 동일 결함 at.%에서 낮은 형성 에너지(formation energy)를 탐색, 에너지 컨벡스 hull을 도시하여 안정한 구조를 정의하여야 한다 [35]. 따라서 Cluster Expansion Code를 활용하

여 $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$ 의 relaxation 할 surface layer 에 대해 Oxygen 결함을 갖는 구조를 4085개를 생성하여 제일원리 전산 모사를 수행하였다[36]. Figure 3은 산소결함구조를 고려한 Co_3O_4 표면 모델에 대한 에너지 컨벡스 hull(Energy convex hull)을 도시한 결과를 나타내었다.

$\text{Co}_3\text{O}_4(110)$ 표면 구조의 열역학적으로 안정한 형태를 찾기 위해, 산소의 vacancy (결함) 구조를 도입하여 결함 양이 0에서 50 원자 백분율(at.%) 까지 변하는 표면구조들을 생성하였다. 각 구조는 클러스터 확장 이론을 사용하여 생성되었으며, Co_3O_4 프레임의 산소 원자 자리에서 Vacancy를 형성한다고 가정하였다.

$$E_f(x) = E_{DFT}(x) - \{ [E_{DFT}(x=1) - E_{DFT}(x=0)]x + E_{DFT}(x=0) \} \quad [37]$$

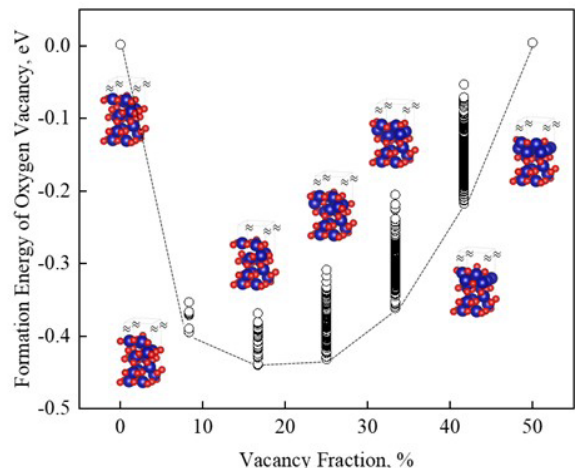


Fig. 3. Energy convex hull for the surface models of $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$ considering oxygen vacancy.

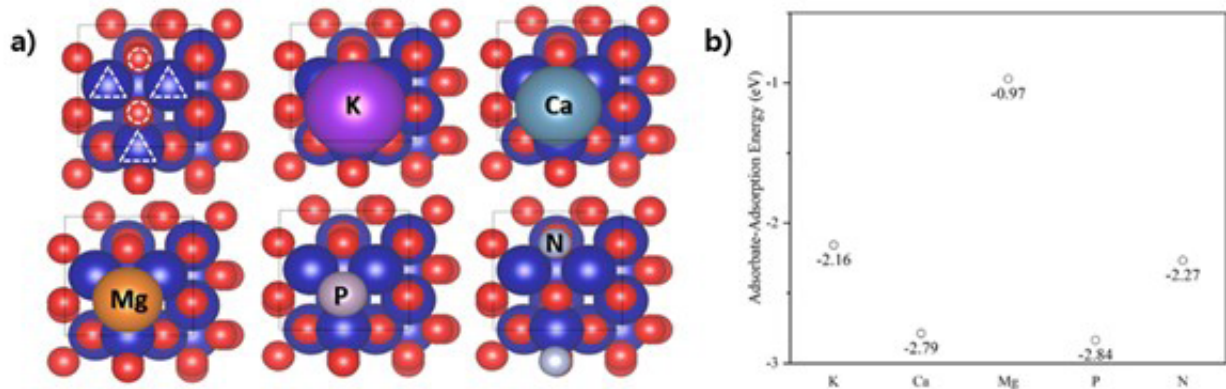


Fig. 4. (a) Considering adsorption sites on the Co_3O_4 (110) surface and impurity adsorbed atomic surface model for K, Ca, Mg, P and N (b) Investigated adsorption energies for adsorbates in waste water.

여기서 x 는 산소 원자 자리에서 형성된 Vacancy 숫자를 나타내고 $E_f(x)$ 는 Vacancy가 존재하는 x 에서 모델 시스템에서의 형성에너지를 의미한다. 특정 결합조성에서 가장 낮은 음의 E_f 값은 Co_3O_4 (110)에서 Vacancy가 존재하는 구조 중 열역학적으로 가장 안정한 구조임을 나타낸다. 위 식은 Vacancy가 존재하는 Co_3O_4 모델의 함수로서 형성에너지(E_f)를 보여준다. Figure 3은 각 Co_3O_4 (110)표면에서 산소 결함비에 따른 안정한 표면을 정의하였으며, 이 모델을 바탕으로 표면의 활성점에서 전자구조를 조절해 폐양액 부산물의 흡착에너지 및 산소생성반응에 영향을 조사 할 수 있다.

재생에너지 연계 폐양액을 이용한 수전해 수소 생산기술을 위해서는 폐양액 내내 존재하는 다양한 이온들이 수전해 시스템에 미치는 영향을 최소화하여 성능 및 내구성을 확보하여야 한다. 궁극적으로 상기에 정의되어진 모델을 바탕으로 우선 완벽한 결정성을 가진 Co_3O_4 (110)를 기준으로 산소 생성 반응에서 자발적 반응에 대한 전기화학적 전위를 비교하고 산소 생성 메커니즘을 이해 하려면 전기화학 촉매 표면에서 이뤄지는 산소반응의 자유에너지 다이어그램을 도시하여야 한다. 이를 위해 폐양액 내에 어떤 불순물 원자들이 존재하는지 확인해보고 이 불순물 원자들이 Co_3O_4 표면에 흡착하여 어떤 영향을 미치는지 확인해야 한다. 이를 목적으로 먼저 이를 위해 우선적으로 폐양액 성분 분석을 진행해 보고 상기 디자인된 Co_3O_4 (110) 표면 모델에서 실험에서 사용한 필터가 진행된 폐양액에 존재하는 성분 중 그 양이 유효하다고 판단되는 포타슘(K), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg)과 폐양액에 다량 존재하는 질소(N)와 인(P)을 흡착종으로 선정하였다.

Figure 4 (a)는 Co_3O_4 표면 위에서 폐양액 내 불순물 원자의 적절한 위치를 알 수 있는 흡착사이트별 적합도를 나타내었다. 표면 모델의 에너지, 시스템 전체를 제일원리 전산모사를 수행한 뒤, 에너지를 구하고 아래 식을 사용하여 흡착에너지를 계산한 결과 금속 단원자(K, Ca, Mg), 비금속 단원자(P, N) 상관없이 산소 위에서 강한 흡착에너지를 갖는 것으로 조사되었다 [38].

$$E_{ads} = E_{slab-adsorbate} - (E_{slab} + E_{adsorbate})$$

이를 바탕으로 고려된 흡착종들은 Co_3O_4 의 표면의 코발트 보다 산소 사이트에 흡착되는 것을 선호함을 알 수 있으며, Figure 4 (b)와 같이 Co_3O_4 표면 위 5개의 불순물 단원자들을 흡착한 모델링을 진행 후 불순물 단원자의 흡착에너지를 계산하였다. Figure 5 (b)의 그래프를 참고하면 조사된 흡착에너지 세기의 순서는 인 (P) 원자가 -2.84 eV로 가장 강하게 흡착하였고 그 뒤를 이어 칼슘(K)이 -2.79 eV, 질소(N), 포타슘(K)이 각각 -2.27 eV, -2.16 eV의 세기로, 마그네슘 (Mg) 단원자가 -0.97 eV로 가장 약하게 흡착하는 것을 알 수 있었다. (흡착 세기 순서: $P > Ca > N > K > Mg$). 이는 폐양액 내에 P이 Co_3O_4 표면에 피독할 확률이 가장 높다는 것을 알 수 있다.

여기에 추가해 Figure 5(a)와 같이 폐양액 내 불순물 단원자가 표면에 흡착된 Co_3O_4 모델에 OH그룹이 흡착한 모델을 모델링하였고 아래 식을 바탕으로 각각의 OH그룹의 흡착에너지를 계산하여 불순물 단원자들이 OH그룹 흡착에너지에 어떤 영향을 미치는 지 확인해보았다 [38].

$$E_{ads} = E_{slab-adsorbate-OH} - (E_{slab-adsorbate} + E_{OH})$$

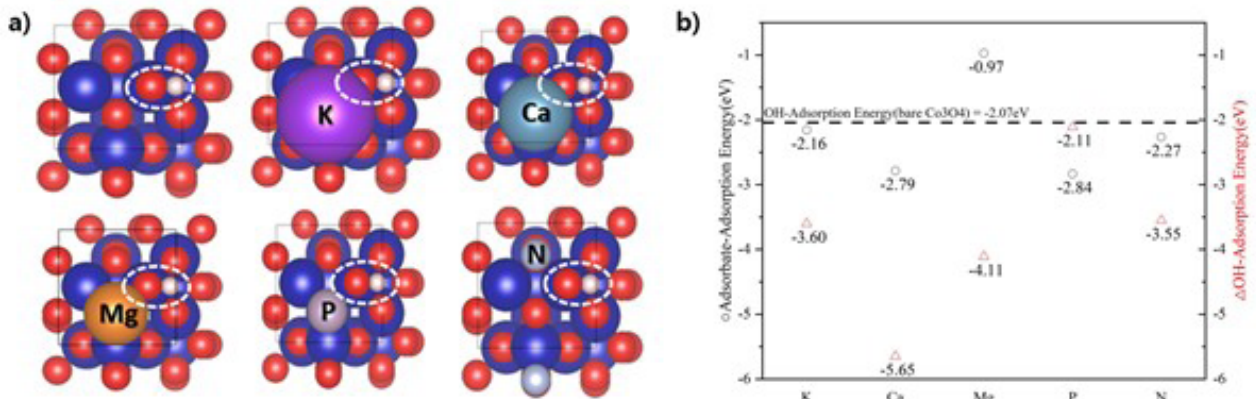
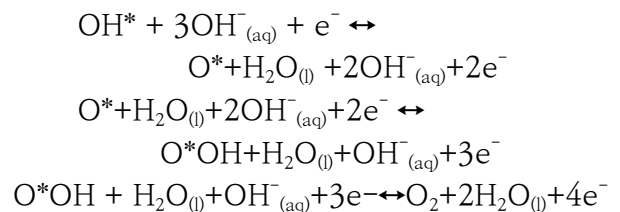


Fig. 5. (a) OH⁻ adsorbed surface models of Co₃O₄(110) with K, Ca, Mg, P and N (b) The summary of OH and impurity atoms adsorbed energies on Co₃O₄ model.

Figure 5(b) 그래프는 Co₃O₄ 표면에 대한 불순물 단위자들의 흡착에너지와 불순물 단위자들이 흡착한 모델에 OH⁻ 그룹이 흡착하였을 때의 OH⁻ 그룹 흡착에너지를 도시 한 것이다. 우선적으로 불순물이 존재하지 않는 완벽한 결정의 Co₃O₄ 표면 모델의 OH⁻ 그룹의 흡착에너지는 -2.07 eV로 나타났고 불순물이 흡착된 Co₃O₄ 표면에서 살펴보자면 칼슘 단위자가 흡착된 모델은 OH⁻ 그룹이 -5.65 eV로 가장 강하게 흡착하였고, 마그네슘, 포타슘 단위자가 흡착된 모델에서 OH⁻ 그룹이 각각 -4.11 eV, -3.60 eV의 세기로 흡착하였다. P와 N가 흡착된 모델은 각각 -3.52 eV, -2.11 eV의 OH⁻ 그룹 흡착에너지를 가지는 것을 알 수 있다. 이를 바탕으로 금속 단위자들이 비금속 단위자들에 비해 OH⁻ 그룹 흡착에너지에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있으며 Co₃O₄ 표면에 대한 Mg 단위자 흡착에너지는 유일하게 불순물이 존재하지 않은 Co₃O₄의 OH⁻ 그룹 흡착에너지보다 낮은 흡착에너지를 가지기 때문에 Mg 단위자와 OH⁻ 그룹 함께 존재할 시 다른 단위자들과는 달리 OH⁻ 그룹이 흡착할 확률이 더 높은 것을 알 수 있다.

이를 바탕으로 우선 완벽한 결정성을 가진 Co₃O₄(110)를 기준으로 불순물의 존재 유무에 따른 전기화학 촉매 표면에서 산소반응의 자유에너지 다이어그램을 계산하였다. 촉매 표면 위에 산소 흡착종들의 깃스 자유에너지를 계산하면 일정한 온도와 압력이 유지된 상태에서 전기화학반응 평형조건을 알 수 있으며 전위에 따라 자발적인지 비자발적인지를 알 수 있다. 아래 식은 표면 위에서 산소 반응의 반응식을 나타낸다 [39-42].



각 반응들에 대해 아래와 식을 이용하면 깃스 자유 에너지를 계산할 수 있다 [43].

$$\Delta G = \Delta E + \Delta ZPE + T \Delta S$$

이 결과를 통해 결합구조를 포함, 구축된 산소 생성반응 모델로부터 폐양액 부산물 흡착종 조사를 기반 자유에너지 도표를 도시를 통해 성능 예측 및 메커니즘 분석 수행 가능 모델 확립을 할 수 있게 된다. Figure 6 (a)는 Co₃O₄에서 산소 생성 반응 활성을 예측하기 위해 결합 구조가 존재하지 않는 표면 모델로부터 O, OOH, H₂O의 산소 흡착종을 표면에 흡착하여 제일원리 전산모사를 수행한 모델을 도시하였다. 이로부터 확보된 산소 생성 반응 자유에너지 도표는 그림 Figure 6 (b)에 도시하였으며 1.623 V에서 내리막 모양 (downhill shape)을 보이면서 산소생성반응의 자발성을 보여준다. 반면 Figure 6 (c)에서 보여주는 바와 같이 P가 흡착된 Co₃O₄(110) 표면 모델에서 산소생성반응을 조사한 결과 2.703V에서 자발적 반응 전위를 보임으로써 P이 산소 생성 반응에서 활성도를 크게 떨어뜨리는 것을 확인할 수 있었다. 이는 부산물의 흡착이 산화물의 산소생성반응을 억제하는 결과를 전자구조적인 결과로 설명할 수 있다. 또한, 두 구조 모두 속도 결정반응이 O^{*}-OOH^{*} 단계에서 관찰되어졌으며, P 흡착이후 두드러지게 활성화 과전압에 영향을 주는 것을 확

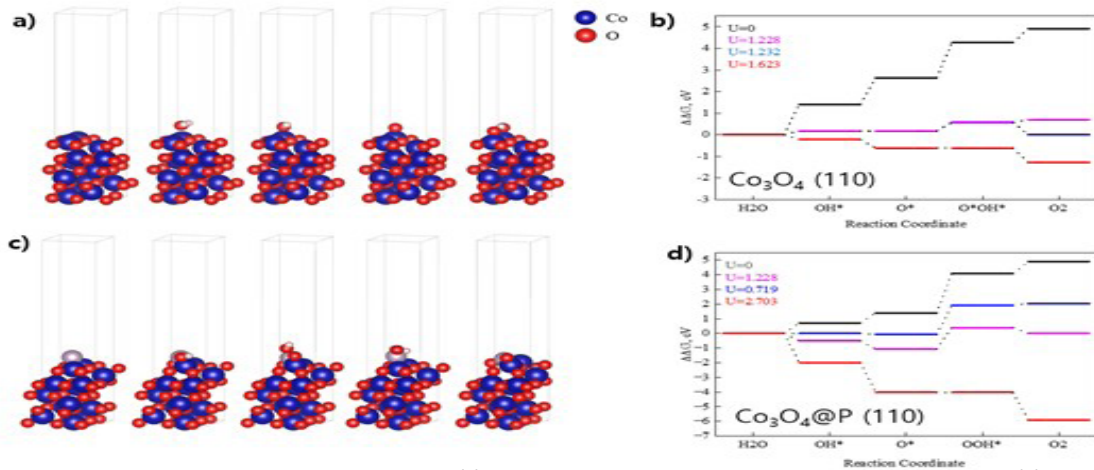


Fig. 6. OER modeling and OER free energy diagram (a) bare Co₃O₄ model and OER free energy diagram (b) Phosphorus adsorbed Co₃O₄ model and OER free energy diagram.

확인할 수 있었다.

이 결과를 바탕으로 부산물 원자의 흡착으로 인해 산소생성반응 모델을 이용하여 깃스 자유에너지를 계산하고, 산소반응용 자유에너지 다이어그램을 도시할 필요가 있으며, 기술자(descriptor)로써 OH 뿐만이 아닌 O에 대한 반응성을 조사할 필요가 있다 추론된다.

4. 요약 및 결론

본 연구는 기존의 증류수를 이용하는 수전해 방식이 아닌 재생에너지 연계 폐양액을 수전해에 적용하는 방식을 채택하여 폐양액 속 불순물 원자들이 Co 산화물표면에 흡착하여 이 불순물 단원자들이 산소 생성 반응에 미치는 영향에 대한 영향을 조사하였다. 폐양액 속 불순물 원자는 P, Ca, N, K, Mg이 고려되었으며 Co₃O₄(110)표면에 폐양액 단원자 흡착세기는 P, Ca, N, K, Mg순으로 흡착세기를 보여주었으며, 그 중 P가-2.84 eV 값을 보여주면서 가장 강한 흡착세기를 가짐을 보여주었다. P가 흡착된 Co₃O₄(110) 표면모델에서 산소생성반응을 조사한 결과 불순물 원자가 흡착되지 않은 Co₃O₄ 모델은 1.623V에서 산소생성반응에 대한 자발성을 보여준 반면 P가 표면에 흡착된 Co₃O₄모델은 2.703V에서 자발적 반응 전위를 보임으로써 P이 산소 생성 반응에서 활성도를 크게 떨어트리는 것을 확인할 수 있었다. 여기에 P이 흡착된 Co₃O₄ 표면에 대한 산소 생성 반응을 단계적으로 살펴보면 O*와 OOH*단계에서 속도결정반응을 보였다. 개발 모델을 바탕으로 각 고려된 부산물 원자의 흡착으로 인한 깃스 자유에너지 도표를 도시하고 산소생성반응 모델로부터 불순물 원

자에 대한 반응 개선을 위한 기술자 개발을 통해 폐양액 내내 존재하는 다양한 이온들이 수전해 시스템에 미치는 영향을 최소화하여 성능 및 내구성을 확보할 수 있을 것이다.

Acknowledgment

This work was supported by a Research Grant of Pukyong National University in 2022 (202308630001)

References

- [1] E. A. Parson, D. W. Keith, Fossil fuels without CO₂ emissions, *Science*, 282 (1998) 1053 - 1054.
- [2] S. Perathoner, G. Centi, CO₂ recycling: A key strategy to introduce green energy in the chemical production chain, *ChemSusChem*, 7 (2014) 1274-1282.
- [3] S. Fankhauser, S. M. Smith, M. Allen, K. Axelsson, T. Hale, C. Hepburn, J. M. Kendall, R. Khosla, J. Lezaun, E.M. Larson, M. Obersteiner, L. Rajamani, R. Rickaby, N. Seddon, T. Wetzler, The meaning of net zero and how to get it right, *Nature Climate Change*, 12 (2021) 15-21.
- [4] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, S. Kothari, Role of renewable energy sources in environmental protection: A review, *Renewable and Sustainable Energy*

- Reviews, 15 (2011) 1513-1524.
- [5] M. K. Datta, K. Kadakia, O. I. Velikokhatnyi, P. H. Jampani, S. J. Chung, J. A. Poston, A. Manivannan, P. N. Kumta, High performance robust F-doped tin oxide based oxygen evolution electrocatalysts for pem based water electrolysis, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 4026-4037 .
- [6] C. J. Winter, Hydrogen energy—abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) S1-S52 .
- [7] M. W. Kanan, D. G. Nocera, In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and CO^{2+} , *Science* 321 (2008) 1072-1075.
- [8] L. Chen, X. Dong, Y. Wang, Y. Xia, , Separating hydrogen and oxygen evolution in alkaline water electrolysis using nickel hydroxide, *Nature communications*, 7 (2016).
- [9] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production—a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29 (2014) 573-588.
- [10] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67 (2017) 597-611.
- [11] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today*, 139 (2009) 244-260.
- [12] Y. Chen, F. Mojica, G. Li, P. Y. A Chuang, Experimental study and analytical modeling of an alkaline water electrolysis cell, *International Journal of Energy Research*, 41 (2017) 2365-2373.
- [13] S. Shiva Kumar, V. Himabindu, Hydrogen production by pem water electrolysis – a review, *Materials Science for Energy Technologies*, 2 (2019) 442-454.
- [14] N. Du, C. Roy, R. Peach, M. Turnbull, S. Thiele, C. Bock, Anion-exchange membrane water electrolyzers, *Chemical Reviews*, 122 (2022) 11830-11895.
- [15] M. Cartaxo, J. Fernandes, M. Gomes, Wastewater electrolysis for hydrogen production, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 41 (2023) 57-80.
- [16] J. Y. Jeong, Y. S. Park, J. Jeong, K. B. Lee, D. Kim, K. Y. Yoon, H. S. Park, J. Yang, A NiCo_2O_4 electrocatalyst with a thin graphitic coating for the anion exchange membrane water electrolysis of wastewater, *Journal of Materials Chemistry A*, 10 (2022) 25070-25077.
- [17] V. Kumar, A review on the feasibility of electrolytic treatment of wastewater: Prospective and constraints, *Archives of Agriculture and Environmental Science*, 2 (2017) 52-62.
- [18] K. A. Baseden, J. W. Tye, Introduction to density functional theory: Calculations by hand on the helium atom, *Journal of Chemical Education*, 91 (2014) 2116-2123.
- [19] A. Raveendran, M. Chandran, R. Dhanusuraman, A comprehensive review on the electrochemical parameters and recent material development of electrochemical water splitting electrocatalysts, *RSC Advances*, 13 (2023) 3843-3876.
- [20] M. A. Hubert, L. A. King, T. F. Jaramillo, Evaluating the case for reduced precious metal catalysts in proton exchange membrane electrolyzers, *ACS Energy Letters*, 7 (2021) 17-23.
- [21] M. J. Jang, J. Yang, J. Lee, Y. S. Park, J. Jeong, S. M. Park, J. Y. Jeong, Y. Yin, M. H. Seo, S. M. Choi, K. H. Lee, Superior performance and stability of anion exchange membrane water electrolysis: Ph-controlled copper cobalt oxide nanoparticles for the oxygen evolution reaction, *Journal of Materials Chemistry*

- A, 8 (2020) 4290-4299.
- [22] Y. S. Park, J. Yang, J. Lee, M. J. Jang, J. Jeong, W.S. Choi, Y. Kim, Y. Yin, M. H. Seo, Z. Chen, S. M. Choi, Superior performance of anion exchange membrane water electrolyzer: Ensemble of producing oxygen vacancies and controlling mass transfer resistance, *Applied Catalysis B: Environmental*, 278 (2020) 119276.
- [23] J. Hafner, Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond, *Journal of Computational Chemistry*, 29(2008) 2044-78 .
- [24] G. Kresse, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*, 54 (1996) 11169.
- [25] P. E. Blochl, Projector augmented-wave method, *Phys Rev B Condens Matter*, 50 (1994) 17953-17979.
- [26] G. Kresse, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 59 (1996) .
- [27] J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman, G. Kresse, The perdue-burke-ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set, *The Journal of Chemical Physics*, 122 (2005) 234102 .
- [28] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdue-burke-ernzerhof functionals, *Physical Review B*, 59 (1999) .
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865.
- [30] L. Lin, J. Lu, L. Ying, Numerical methods for kohn-sham density functional theory, *Acta Numerica*, 28 (2019) 405-539.
- [31] M. Yu, S. Yang, C. Wu, N. Marom, Machine learning the hubbard u parameter in dft+u using bayesian optimization, *NPJ Computational Materials*, 6 (2020).
- [32] F. J. D. Santos, N. Marzari, Fermi energy determination for advanced smearing techniques, *Physical Review B*, 107 (2023) .
- [33] X. L. Xu, Z. H. Chen, Y. Li, W. K. Chen, J. Q. Li, Bulk and surface properties of spinel Co_3O_4 by density functional calculations, *Surface Science*, 603 (2009) 653-658.
- [34] G. Makov, M. C. Payne, Periodic boundary conditions in ab initio calculations, *Physical Review B*, 51 (1995).
- [35] C. R. Weinberger, X. X. Yu, H. Yu, G. B. Thompson, Ab initio investigations of the phase stability in group ivb and vb transition metal nitrides, *Computational Materials Science*, 138 (2017) 333-345.
- [36] T. Schuler, L. Messina, M. Nastar, Kineclue: A kinetic cluster expansion code to compute transport coefficients beyond the dilute limit, *Computational Materials Science*, 172 (2020) .
- [37] S. H. Noh, D. H. Kwak, M. H. Seo, T. Ohsaka, B. Han, First principles study of oxygen reduction reaction mechanisms on n-doped graphene with a transition metal support, *Electrochimica Acta*, 140 (2014) 225-231.
- [38] S. S. Han, H. M. Lee, Adsorption properties of hydrogen on (10,0) single-walled carbon nanotube through density functional theory, *Carbon*, 42 (2004) 2169-2177.
- [39] B. Lim, M. Jiang, P. H. C. Camargo, E. C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, Y. Xia, Pd-pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction, *Science*, 324 (2009) 1302-1305.
- [40] N. Danilovic, R. Subbaraman, K. C. Chang, S. H. Chang, Y. J. Kang, J. Snyder, A. P. Paulikas, D. Strmcnik, Y. T. Kim, D. Myers, V. R. Stamenkovic,

- N. M. Markovic, Activity-stability trends for the oxygen evolution reaction on monometallic oxides in acidic environments, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (2014) 2474-8.
- [41] K. S. Exner, J. Anton, T. Jacob, H. Over, Controlling selectivity in the chlorine evolution reaction over RuO₂-based catalysts, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (2014) 11032-5.
- [42] N. Jiang, B. You, M. Sheng, Y. Sun, Electrodeposited cobalt-phosphorous-derived films as competent bifunctional catalysts for overall water splitting, *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (2015) 6251-4.
- [43] W. Xu, F. Lyu, Y. Bai, A. Gao, J. Feng, Z. Cai, Y. Yin, Porous cobalt oxide nanoplates enriched with oxygen vacancies for oxygen evolution reaction, *Nano Energy*, 43 (2018) 110-116.