

# 전기화학촉매의 제일원리 계산 및 하이스루풋 스크리닝 연구 동향: 리뷰

이창수 · 방기훈 · 홍두선 · 이혁모\*

한국과학기술원 신소재공학과

## Recent Progress in First Principle Calculation and High-Throughput Screening of Electrocatalysts: A Review

Changsoo Lee, Kihoon Bang, Doosun Hong, and Hyuck Mo Lee\*

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Daejeon 34141, Republic of Korea

**Abstract:** There are many ongoing efforts to develop sustainable, clean, efficient, and economical pathways to produce renewable energy sources to satisfy worldwide energy demands. Electrochemical conversion processes, such as water splitting, CO<sub>2</sub> conversion and N<sub>2</sub> electroreduction, have been considered as successful approaches to solve these energy issues. Over the past decade, combining of theory and experiment has proven to be an innovative strategy, providing a framework for the design of high-performance catalysts and to investigate their mechanisms. This review introduces recent progress in theoretical strategies for state-of-the-art heterogeneous electrocatalysts. Theoretical approaches are essential for grasping the intrinsic nature of the catalytic materials. Various levels of model system, with corresponding descriptions to capture the realistic environment, are addressed. Meanwhile, machine learning using data obtained by high-throughput screening, exploited as a new scientific approach, is discussed. Based on this review, it is expected that theoretical approaches will shed light on the future design of electrocatalysts, allowing for the development of sustainable energy sources.

(Received October 17, 2018; Accepted November 27, 2018)

**Keywords:** electrocatalysts, density functional theory, first principle calculation, high-throughput screening, machine learning

### 1. 서 론

현재 전세계 에너지 소비의 80% 이상은 석유, 석탄, 천연가스 등의 화석연료에 의존하고 있으며, 그 실례로 그림 1에 전 세계 에너지 수요와 각 에너지원의 비율을 나타내었다 [1]. 화석연료의 매장량은 제한적인 반면에 신흥국을 중심으로 전 세계적인 에너지 수요는 지속적으로 증가하고 있고 또한, 화석연료 연소 시 발생하는 이산화탄소 역시 지구온난화의 주범으로서 세계가 해결해야 할 중요한 과제이다. 화석연료를 대체하기 위한 유력한 방법으로 전기화학촉매를 이용한 에너지 변환 기술이 주목 받고 있으며, 대기 중의 질소, 산소, 이산화탄소 등을 이용하여 연소 없

이 전력을 생산할 수 있는 기술로, 친환경적이며 지속 가능한 에너지원으로 주목하여 많은 연구가 진행되고 있다 [2].

전기화학촉매가 관여하는 대표적인 반응으로는 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)[3], 산소 환원/발생 반응(oxygen reduction/evolution reaction, ORR/OER)[4,5], 이산화탄소 환원 반응(carbon-dioxide reduction reaction, CO<sub>2</sub>RR)[6,7], 질소 환원 반응(nitrogen reduction reaction, NRR)[8,9] 등이 있다. 이러한 반응들에 사용되는 최적의 전기 화학 촉매는 백금을 비롯한 귀금속 촉매이나, 귀금속의 경우 매장량이 적어 가격 경쟁력이 떨어져 대량 생산 및 상용화에 어려움이 있다. 또한, 내구성 문제 역시 꾸준히 제기 되고 있어 귀금속 촉매를 새로운 물질로 대체하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

귀금속 촉매를 대체하기 위하여 기존 연구자들은 trial-error 방법으로 다양한 소재군을 탐색하고 보고해왔으나, 최근 컴퓨터 성능과 활용기술 발달에 따라 이론적인 계산 방

- 이창수 · 방기훈 · 홍두선 · 박사과정, 이혁모: 교수

\*Corresponding Author: Hyuck Mo Lee

[Tel: +82-42-350-3334, E-mail: hmlee@kaist.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

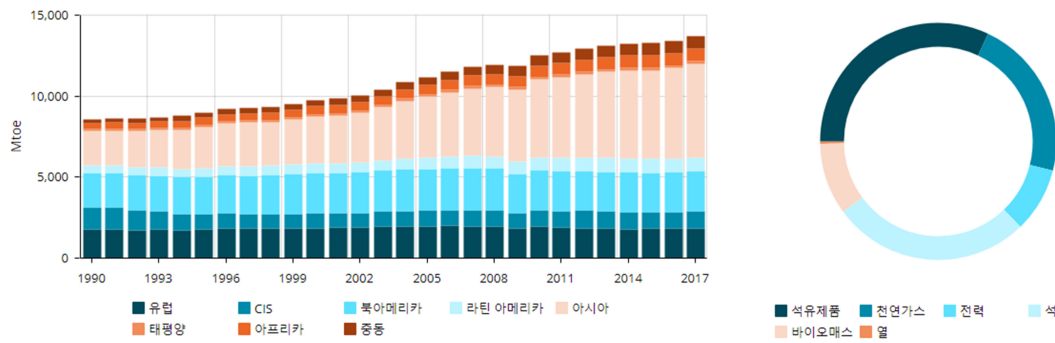


Fig. 1. (a) Worldwide energy demands, (b) ratio of each energy source [1]

법과 실험의 접목으로 연구 효율을 극대화하는 시도가 다방면으로 이루어지고 있다. 예를 들어 실험적으로 검증이 불가능한 메커니즘 예측[10], 소재 안정성[11] 및 특성 향상 원인분석[12] 등에 이론적인 계산이 다양하게 접목이 되고 있으며, 궁극적으로 이론적인 계산으로 다양한 소재군을 탐색하고 선별하여 실험 시간을 획기적으로 단축시킴으로써 실험과 계산의 시너지효과를 기대할 수 있다.

전기화학반응에서는 촉매, 촉매 지지체, 반응물, 중간 생성물, 전해질 등이 복합적으로 상호작용한다. 기존의 제일원리 계산에서는 복합적으로 작용하는 다양한 요인들을 고려하지 못하여, 계산 결과 및 규명된 메커니즘의 신뢰성에 문제가 있었고 이를 개선하려는 시도가 지속적으로 진행되고 있다. 실제 전기화학촉매반응과 유사한 환경에서의 모델링을 위해, 용매화 효과(solvation effect)부터 전자전달 상황을 모사하기 위한 방법론 개발 등이 현재 활발히 진행되고 있으며[13,14], 그림 2에 전기화학촉매 분야에서의 제일원리계산의 트렌드를 도식화하여 나타내었다.

전기화학촉매는 불균일 촉매(heterogeneous catalyst)로서, 촉매 표면 위에서 일어나는 물질의 반응에 대한 이해가 필수적으로 촉매 표면과 반응물의 상호작용에 대한 이해를 토대로 체계적으로 신소재 탐색을 시도해 왔다. 특히, 전산재료과학 분야의 발전으로 실험을 시도하기 전에 전산재료과학기법을 활용하여 후보 소재군을 좁히는 방법(소재 스크리닝)이 크게 부각되고 있다. 가장 대표적인 사례로서, 촉매 표면과 반응물들의 상호작용을 기술하는 대표적인 물리량인 흡착에너지를 이용하여 백금 촉매가 산소 환원 반응 촉매로서 좋은 이유를 규명하고, 이보다 더 나은 촉매의 구비요건을 성공적으로 제시한 미국 Nørskov 그룹의 연구를 들 수 있다 [15].

그러나 이 연구결과는 기존의 예상에서 크게 벗어나지 않는 후보 촉매만이 제시되었기 때문에, 새로운 촉매 후보군을 찾아야 할 필요성은 여전히 남아있는 실정이다. 전산

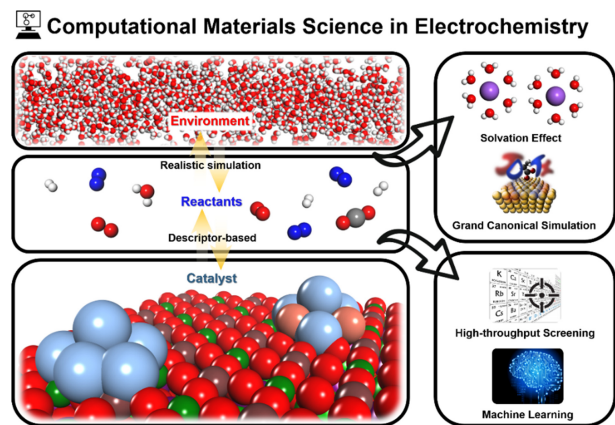


Fig. 2. Various utilization of computational materials science for electrocatalysts

재료과학분야에서 최근 제시된 방법론으로 첫째로, 10여년간 축적된 데이터를 기반으로 기계 학습을 접목하는 시도로 [16,17] 고속 대용량 계산이 컴퓨터 자원과 시간적 한계, 또한 기존 촉매 후보군을 크게 벗어나지 못하는 문제를 기계 학습을 통해 극복하고자 한 것이다. 기계 학습을 통해 그동안의 연구자들이 생각하지 못했던 촉매 후보군을 빠르게 찾을 수 있다고 기대할 수 있다. 그림 3에 나타난 출판 논문 수에서 볼 수 있듯이 기계 학습을 활용한 연구가 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다.

전기화학촉매의 제일원리 계산 활용은 방법론 개발 및 촉매 개발의 두 가지 방향으로 연구가 진행되고 있으며, 전술한 바와 같이, 제일원리 계산 연구 트렌드는 보다 현상에 가깝게 모델링을 수행하는 realistic simulation과 하이스루풋 스크리닝(High-throughput screening) 및 기계학습 기반 대용량 계산으로 요약할 수 있다. 본 리뷰에서는 이와 같은 전기화학 촉매 분야의 제일원리 계산 연구 트렌드와 이에 관련하여 최근에 보고된 연구들에 대해 고찰하고자 한다.

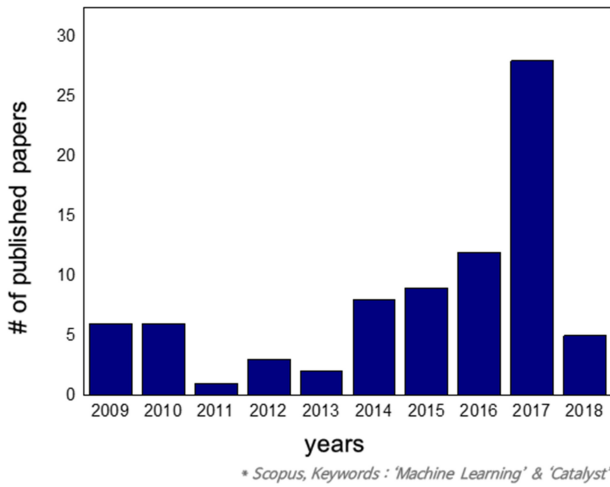


Fig. 3. Number of published papers related to machine learning studies for catalysis.

## 2. 전기화학촉매의 제일원리 계산

전기화학촉매에서 촉매 반응의 메커니즘을 규명하는 것은 새로운 촉매 재료를 개발하기 위해서 매우 중요하다. 전기화학 촉매 반응의 메커니즘의 실험적 규명은 필수적으로 전기화학 촉매 반응 환경에서 이루어져야 하며, 최근 in-situ XAS[18], environmental XPS[19], operando XPS[20] 등 다양한 분석 기술이 메커니즘 규명에 적용되고 있다. 그러나 전기화학 촉매 반응은 고체-전해질 계면 (solid-electrolyte interface)에서 발생하며 다양한 흡착물이 관여하고 있기 때문에 여전히 실험적으로 촉매 반응 메커니즘을 명확하게 규명 하는데 한계가 있다. 또한 전기화학 촉매 반응은 반응 전압에 과전압을 인가한 상태에서 진행되기 때문에 실시간으로 관찰하기 매우 어렵다. 따라서 전기화학촉매반응의 메커니즘을 규명하는데 있어서 제일원리 계산 및 이론적인 방법은 강력한 도구이며, 메커니즘 규명을 효과적으로 진행할 수 있다는 큰 장점이 있다. 제일원리 계산은 기본적으로 진공 상태, 0 K, 제한된 시스템 및 원자 수에서 수행되기 때문에 실제 전기화학촉매 반응환경과는 상당한 차이가 존재하지만 이러한 단점을 극복하기 위한 다양한 방법론이 개발되고 있다. 본고에서는 좀 더 실제에 가깝게 전기화학 촉매의 메커니즘 규명을 위해 최근 제안된 제일원리계산 기법인, 촉매에 인가하는 전압을 기술하기 위한 computational hydrogen electrode (CHE) 모델, solvation 모델, 촉매 반응 환경에서의 물 흡착 구조에 대해 설명하고, 마지막으로 grand canonical DFT 계산에 대하여 간략하게 소개한다.

제일원리 계산으로 전기화학촉매 반응 메커니즘을 정확하게 연구하기 위해서는 촉매에 전압을 걸어주는 환경을 모델링해야 한다. 반응 전압을 기술하기 위한 다양한 모델링 방법이 제안되었지만, Nørskov 등이 제시한 computational hydrogen electrode (CHE) 모델이 가장 널리 쓰이고 있다 [15]. 이 방법은 매우 간단하게 반응 전압을 표현할 수 있으며 수소화(hydrogenation) 및 탈수소화(dehydrogenation) 반응 전압을 기술할 수 있는 방법이다. 전압이 인가되지 않은 zero voltage에서 평형 수소 산화 환원 반응식은 아래 수식 1과 같다



따라서 CHE모델에서는 0 V의 평형상태에서 양자점-전자(proton-electron)의 화학포텐셜(chemical potential)의 합이 가스 상태 수소 화학 포텐셜의 1/2 과 동일하다는 것에서 출발하여, 인가 전압에 따른 양자점-전자 화학 포텐셜의 변화를 전기 포텐셜의 함수로 표현하면 전체 화학 포텐셜은 아래 수식 2와 같이 나타낼 수 있다.

$$\mu(H^+) + \mu(e^-) = (1/2)\mu(H_{2(g)}) - eU \quad (2)$$

수소화와 탈수소화 반응에는 양자점와 전자가 반응에 참여하기 때문에 이를 수식 2와 같이 전압이 포함되어있는 가스상태의 수소 화학 포텐셜을 적용시켜 간단하게 인가 전압의 영향을 고려할 수 있는 방법이다.

실제로 CHE모델은 전기화학 촉매에 대한 제일원리 연구에 널리 사용되고 있으며, 그림 4는 CHE모델을 이용한 전기화학촉매 메커니즘 규명의 대표적인 예로, 메탄에 의한 이산화탄소 환원에 관한 연구사례이다 [21]. Zero voltage에서 free energy diagram과 CHE모델을 이용하여 전압을 인가하면서 각 수소화 단계를 도식화하고, 특정한 전압에서 모든 수소화 반응이 내리막 경사로 변할 때의 포텐셜을 한계 포텐셜(limiting potential)로 정의하였다. 그림

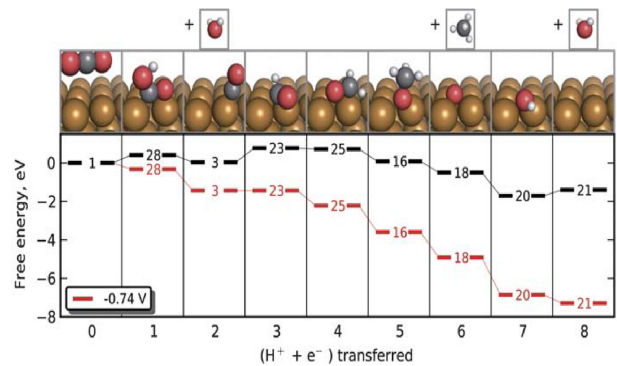
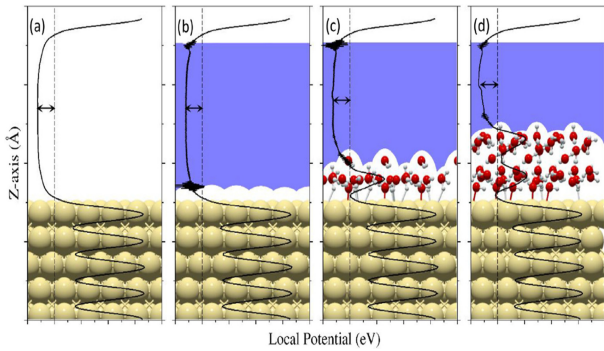


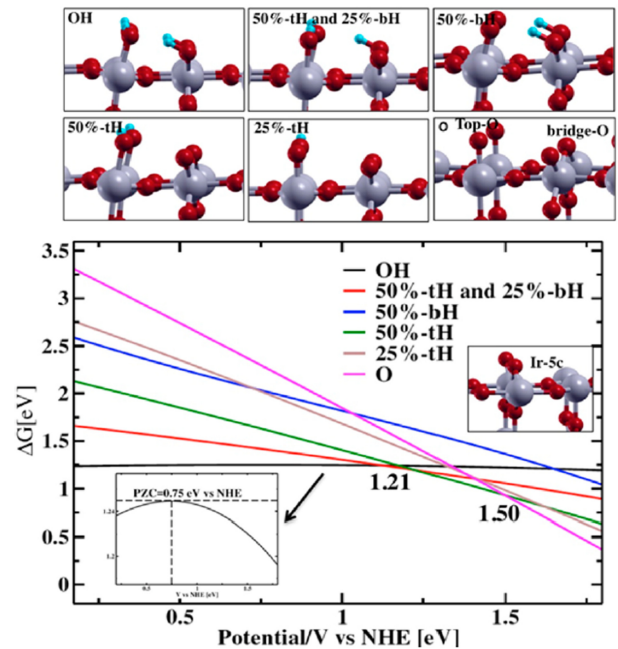
Fig. 4. Free energy diagram of CO<sub>2</sub> electroreduction to CH<sub>4</sub>[21]



**Fig. 5.** Schematic representations of FCC metal slabs for (a) vacuum, (b) implicit solvation model, (c), (d) hybrid solvation model with 1, 2 layers of explicit water molecules [22]

4에 나타난 것과 같이  $-0.74$  V에서 모든 반응이 downhill로 변하게 되고 step 2에서 step 3로 변하는 과정이 limiting potential determining step이라고 할 수 있다. 이처럼 CHE 모델은 전압을 걸어준 상태에서 전기화학촉매 반응 해석에 제일원리 계산을 적용할 수 있는 간단하면서도 유용한 모델이라고 할 수 있다.

제일원리계산에 의한 전기화학촉매 반응 메커니즘 규명 및 분석을 위한 기법으로 용매화(solvation)모델이 제안되었으며, solvation 모델은 시스템 내에 물 분자를 직접 넣어 계산하는 explicit solvation 모델과 간접적으로 용매(solvent) 환경을 모사하는 implicit solvation 모델이 있다. Implicit solvation 모델의 경우 효율적인 계산이 가능하다는 장점이 있지만, 표면 슬랩 위의 흡착 물질(adsorbate) 근방에서 물 분자들의 국부적인 변동(local fluctuation)을 모사하기 어려운 단점이 있다. 반면 explicit solvation 모델의 경우 물리적인 현상을 정확하게 모사할 수 있지만, 계산 비용(computational cost)가 커서 정확한 결과를 도출하지 못하는 경우가 있다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 두 가지 방법을 혼용한 하이브리드 기법으로 용매화(solvation) 모델링을 수행하기도 하며, 이를 통하여 계산 비용을 줄이는 한편 용매화 거동을 비교적 정확하게 모사할 수 있다. 그림 5는 이러한 solvation 모델들을 도식화한 것으로, FCC metal slab 위의 (a) 진공상태, (b) implicit solvation 모델, (c) hybrid solvation 모델 (1 layer of explicit water molecules), 그리고 (d) hybrid solvation 모델 (2 layer of explicit water molecules)을 묘사하고 있다 [22]. 촉매들 간의 비교를 할 때는 solvation 모델을 필수적으로 적용할 필요는 없지만, 촉매 특성을 엄밀하게 계산하거나 전기화학촉매의 limiting potential등 실험값과 직접적으로 비교하고 정확한 메커니



**Fig. 6.** Surface phase diagram for adsorbed water structure on  $\text{IrO}_2$  (110) [23]

즘을 분석하는데 있어서는 어떤 solvation 모델을 적용하는지 매우 중요하다.

전기화학촉매 환경에서 정확한 모델링을 위해서는 용매화(solvation)에 대한 모델뿐만 아니라 실제 표면 상태가 어떻게 형성되어 있는지를 실제와 가깝게 기술하는 것이 중요하다. 기존의 대부분의 연구에서는 깨끗한 촉매 표면 또는 간단한 solvation 모델을 적용한 슬랩(slab) 구조를 대상을 계산을 수행하였다. 하지만, 실제 전기화학촉매 반응은 대부분 수용액(aqueous) 환경에서 일어나고 다양한 흡착물이 표면에 존재하기 때문에 좀 더 현실적인 시뮬레이션을 위해서는 이러한 요인들을 고려하는 것이 중요하다. 대표적으로 산소발생반응(OER)에 사용되는 산화물 촉매의 경우 표면에서 자발적인 물분해(water dissociation) 반응으로 표면이  $-\text{OH}$ 로 덮이게 되는데, 작동 전압에 따라 탈수소반응(dehydrogenation)이 달라진다. 따라서 작동 전압 및 작동 환경에 따라 전기화학촉매의 표면에서는 다양한 표면 구조가 형성된다 이를 정확하게 기술하기 위한 한 방법으로써 표면 상태도(surface phase diagram)를 구현하여 작동 전압 하에서 어떤 표면 상태가 나타나는지를 예측하는 방법이 있다. 그림 6은 그 대표적인 예로서 대표적인 산소발생반응 촉매인  $\text{IrO}_2$ 의 표면에 대한 surface phase diagram을 구현하고 이로부터 유추된 표면 물 흡착 구조에서 메커니즘을 연구한 사례이다 [23].  $-\text{OH}$  covered



surface부터  $-O$  covered surface 에 이르기 까지 surface free energy를 기술하여 각 작동 전압에 따른 표면구조를 예측하였고, 실제 산소발생반응 작동 전압인  $U = 1.53$  eV 상태에서  $-O$  covered surface가 안정한 것을 확인하고  $-O$  covered surface에서 반응 메커니즘에 대한 연구를 수행한 사례이다.

$$G_{(T=0)} = E_{DFT} + \int_0^q \langle \bar{V} \rangle dQ + \mu q \quad (3)$$

CHE 모델을 통해 작동 전압을 예측하여 비교적 간단하게 실제 전기화학촉매 반응에 근접한 결과를 얻을 수 있지만, 제일원리계산은 기본적으로 모델링 시스템 내의 전자 수가 고정되어 있는 한계를 지니고 있어, CHE모델 역시 실제 전기화학촉매 환경을 정확하게 구현하기 어렵다. 실제 전기화학 촉매 반응은 특정 전압이 인가된 상태에서 촉매와 반응 물질 사이에 전자의 전달이 이루어지며 지속적으로 전자의 수가 변하는 시스템이므로 CHE 모델을 통한 작동 전압 모델링도 엄밀하게는 realistic simulation이라고 할 수가 없다. 이러한 단점을 극복하기 위해, 최근에는 대정준앙상블(grand canonical ensemble)과 제일원리계산을 결합한 방법이 제시되었다 [14]. Grand canonical DFT calculation의 경우 기존 DFT 계산과 같이 고정된 전자 수에 대해 에너지 최소화를 하지 않고, 시스템의 페르미준위(Fermi level)를 고정하고 전자 수 변화에 따라 최소 에너지를 계산함으로써 기존의 한계를 극복한 방법이라고 할 수 있다. 예를 들면, 수식 3과 같이 대정준앙상블(grand canonical ensemble)은 정해진 시스템 내의 정전기포텐셜(electrostatic potential)을 전하(applied charge)에 대해 적분하여 DFT 에너지를 보정함으로써 변화하는 전자 수에 따른 제일원리계산을 수행할 수 있다 [24]. 이 방법을 통하여 기존 계산에 비해 훨씬 현실적인 모델링이 가능하고 매우 정확하게 표면 흡착-탈착 특성을 계산할 수 있지만 grand canonical DFT의 경우 상당한 계산 자원을 요구한다는 단점을 갖고 있다.

기존의 제일원리계산을 좀 더 전기화학촉매 반응 환경에 가까운 조건에서 계산하기 위해 CHE 모델, 물 흡착 구조 예측 및 grand canonical DFT 등이 제시되고 다양한 연구에서 활용되고 있음을 알 수 있다. 하지만 여전히 이론적인 계산과 실제 실험 환경과는 다른 점이 많이 남아있으며 이를 해결하기 위해 많은 연구자들이 다양한 모델들을 제시하고 있다. 위에서 소개한 모델들 뿐만 아니라 더 정확한 용매화모델(solvation model) 및 실제 환경에서 전해질(electrolyte)과 동시에 모델링하는 등 다양한 방법들이

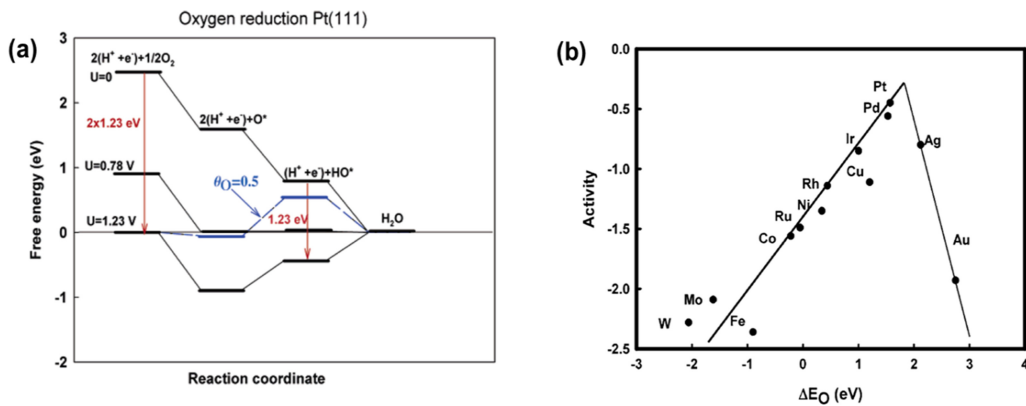
시도되고 있다. 전기화학촉매의 메커니즘 규명은 다양한 환경에너지 분야 연구에서 필수적이라고 할 수 있으며, 계산과학을 통한 더 정확한 예측 및 메커니즘 규명을 위해서는 모델링에 대한 많은 관심이 필요하다.

### 3. 하이스루풋 스크리닝과 머신러닝의 적용

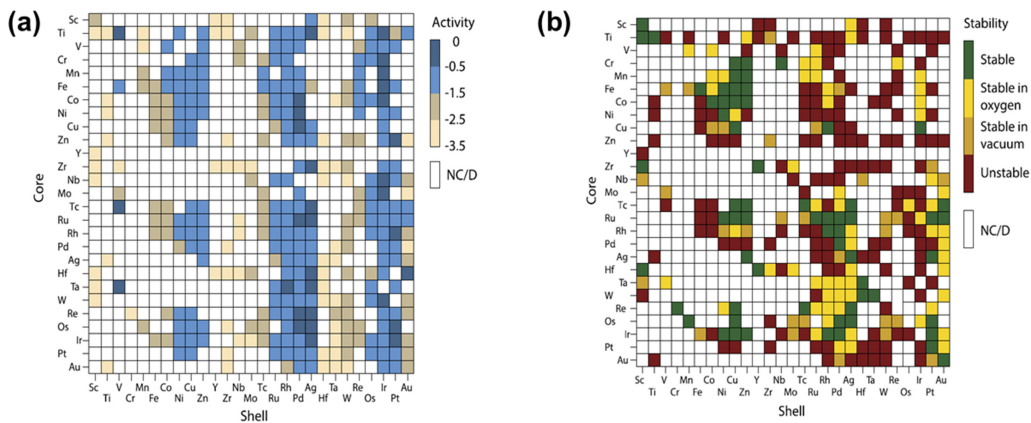
하이스루풋 스크리닝(high-throughput screening)은 컴퓨터 시뮬레이션이나 자동화 로봇, 분석법 등을 통하여 수많은 샘플을 분석하고 최적의 샘플을 찾는 방법을 일컫는다. 수많은 시행착오(trial and error)를 통해 문제를 해결하는 Edisonian 방법의 하나로 이를 통해 직관이나 이론적 방법만으로는 찾기 힘들었던 최적의 샘플을 찾을 수가 있다. 이 방법은 생명과학이나 화학 분야, 그 중에서도 특히 제약 분야에 많이 활용되고 있으며 [25], 뿐만 아니라 재료과학 분야에서도 다양한 신소재 탐색과 선별에 많이 활용되고 있다 [26]. 특히 실험을 통한 합성 뿐만 아니라 컴퓨터를 이용한 제일원리 계산이나 기계학습 방법(machine learning)을 이용하여 소재 연구개발 비용과 시간을 줄이는 연구 역시 많이 이루어지고 있다 [27,28]. 이하에서는 여러 소재 분야 중 전기화학촉매의 하이스루풋 스크리닝에 대해 소개한다

DFT 계산을 이용한 하이스루풋 스크리닝을 수행할 때 가장 중요한 것 중 하나는 기술자(descriptor)의 선정으로, 실제 합성했을 때 원하는 물성을 표현할 수 있으면서도 적은 계산자원으로도 수많은 샘플에 대해 쉽게 구할 수 있어야 한다 [29]. 전기화학촉매 분야에서 가장 널리 쓰이는 기술자는 전기화학반응의 과전압으로, 2004년 Nørskov 등이 발표한 연구[15]에서는 Pt 에서 산소환원반응의 과전압을 CHE 모델을 이용한 계산 결과의 비교를 통해 구할 수 있었다. 특히 계산 과정에서 O와 OH의 흡착에너지만 필요하기 때문에 반응 에너지 장벽(reaction barrier)과 같은 값을 구하는 것에 비하여 계산 비용을 크게 줄일 수 있다. 특히 이 연구에서 산소흡착에너지와 과전압 간의 상관관계를 구하였는데(volcano plot), 이를 통해 하나의 흡착에너지로도 촉매 활성을 나타내는 과전압을 어느 정도 유추할 수 있음을 보였다. 이 방법을 통하여 산소환원반응뿐만 아니라 산소생성반응, 이산화탄소환원반응 등 다양한 전기화학반응에서도 과전압을 구할 수 있다 [30,31]. 이를 통해 전기화학촉매분야에서 계산을 이용한 하이스루풋 스크리닝은 흡착에너지나 과전압 혹은 반응시작전압을 기술자로 주로 이용한다.

2016년 텍사스대 Henkelman 그룹에서는 다양한 전이금속의 코어@셸 구조 나노입자에 대하여 수소발생반응(HER)



**Fig. 7.** (a) Free energy diagram for oxygen reduction reaction on Pt(111) surface along with cell potentials, (b) volcano plot showing relationship between oxygen adsorption energy and catalytic activity [15]



**Fig. 8.** (a) Activity and (b) stability for oxygen reduction reaction on core@shell nanoparticles[32]

과 산소환원반응(ORR)에 대한 스크리닝을 진행하였다 [32]. 촉매 활성을 나타내는 기술자로 volcano plot에 따른 수소와 산소의 흡착에너지, 안정성을 나타내는 기술자로 나노입자에서 코어의 편석 에너지(segregation energy)를 선택하였다. 그 결과 ORR에서는 Ru@Ag, Os@Pt, Ru@Pd 등 7개의 나노입자를, HER에서는 Ru@Pt, Fe@Ir, Fe@Rh 등 15개의 나노입자를 최적의 후보 소재로 선정하였다. 2017년 하얼빈사범대 Zhao 그룹에서는 MoS<sub>2</sub> 단일 층에 전이금속을 도핑 하였을 때 산소환원반응의 활성을 연구하였다 [33]. 먼저 다양한 도핑 위치 비교를 통하여 S-vacancy가 가장 안정한 site인 것을 확인한 후 CHE모델을 이용한 비교를 통해 과전압을 구하여 스크리닝을 진행하였다. 그 결과 Cu를 도핑하는 경우 가장 낮은 과전압(0.63 V)을 가지는 것을 확인하였다. 이는 Cu를 도핑했을 때 d-band center 변화, 전자 이동 등에 의해 적당한 O와 OH의 흡착에너지가 형성되었기 때문이다.

수소생성반응에서도 산소환원반응과 같은 방식으로 반응

시작전압(onset potential)을 구할 수 있으며, 이로부터 수소흡착에너지가 0일 때 반응시작전압이 가장 낮게 나타나는 형태의 volcano plot을 얻을 수 있다 [27]. 2016년 Drexel대의 Gogotsi 그룹에서는 이차원구조를 가지는 MXene (M<sub>2</sub>XT<sub>x</sub>, M=금속, X=(C,N), T<sub>x</sub>=functional group) 소재에서 수소생성반응에 대한 스크리닝과 합성을 진행하여 촉매 활성을 검증하였다 [34]. H, O, OH, H<sub>2</sub>O를 functional group으로 두었을 때 수소흡착에너지로 스크리닝을 진행하였고 V<sub>2</sub>N, Sc<sub>2</sub>N, Hf<sub>2</sub>N, Mo<sub>2</sub>C, Nb<sub>2</sub>N의 MXene 구조가 가장 낮은 반응시작전압을 가지는 것을 확인하였다. 이 중 Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> MXene 구조를 합성하였고 비교군인 Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>에 비해 매우 높은 수소생성반응 활성을 가지는 것을 확인하였다. 2018년 한병찬 등은 MX<sub>2</sub> (M=metal, X=S, Se) 조성을 가지는 pyrite 구조에 대하여 산소환원반응의 스크리닝을 진행하였다 [35]. 수소 흡착에너지를 기술자로 사용하여 Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>X<sub>2</sub> 조성을 선정하였고, 추가적인 전자 구조 분석을 통해 d-band center 등 d

orbital의 변화가 흡착에너지에 영향을 미침을 확인하였다. 또한 실험결과들과 비교하였을 때, 제일원리 계산으로 구한 반응시작전압에서 전류 밀도가 발생하는 것을 확인하였으며, 이로부터 반응시작전압과 흡착에너지가 유용한 기술자임을 확인할 수 있다.

이산화탄소 환원 반응 역시 CHE 모델을 이용하여 반응시작전압을 구할 수 있지만 [36], 이산화탄소 환원 반응의 경우 반응 경로 및 반응생성물이 매우 복잡하므로 여러 가지 흡착 에너지 계산을 해야 하므로 산소환원반응에 비해 스크리닝에 필요한 계산 비용이 크다. 계산에 투입되는 자원을 줄이기 위해 흡착에너지의 상관관계를 이용하는 scaling relation을 [37,38] 사용할 경우, 범함수, 초기 구조, 용매화 등 다양한 계산 조건에 따라 결과가 달라지므로 사용에 주의를 요한다 [39]. 2016년 UC Berkely의 Bell 그룹에서는 표면에 단일 금속 원자(Cu, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir)가 도핑 되어 있는 구조(single atom alloy, SAA)에 대하여 일산화탄소 환원 반응의 활성을 스크리닝 하였다 [40]. 총 28개의 후보 샘플에 단일 탄소 반응 경로에 대하여 스크리닝을 진행한 결과 Rh@Au(100) 과 Rh@Ag(100) 소재가 메탄을 사용한 일산화탄소 환원촉매 반응에 가장 유력할 것으로 제안하였다.

질소환원반응은 수소를 암모니아로 저장하는 방법으로 최근 많은 연구가 이루어지고 있으며, 질소환원반응 또한 흡착 에너지 계산과 CHE 모델을 통하여 과전압을 구할 수 있다. 다만 associative, dissociative, distal, alternating 등 다양한 반응 경로를 모두 고려할 필요가 있다. 2018년 Zhao 그룹에서는 C<sub>2</sub>N 단일 층에 전이금속 단일 원자를 올린 후 (M@C<sub>2</sub>N) 질소환원반응의 활성을 스크리닝 하였고 [41] 그 결과 Mo@C<sub>2</sub>N 소재가 -0.17 V 의 가장 낮은 반응시작전압을 나타냈고, 이는 비교군인 Ru(0001) 표면의 반응시작전압인 -0.43 V 에 비해 매우 작기 때문에 스크리닝으로 높은 활성을 가진 물질을 발견한 주목할만한 사례이다.

최근 몇 년간 기계학습 기법이 과학, 공학 전 분야에 급격히 확산되고 있으며 재료과학 분야에도 기계 학습을 적용하고자 하는 시도가 많이 이루어지고 있다 [42,43]. 특히 전기화학촉매에서 기술자로 자주 사용되는 흡착에너지를 기계학습으로 예측하는 연구결과가 몇몇 그룹에서 발표가 되었고, 이를 하이스루풋 스크리닝에 적용한다면 흡착 에너지 계산에 필요한 계산 비용을 획기적으로 절감할 수 있을 것으로 기대된다.

2015년 Xin 그룹은 합금표면에서의 이산화탄소 환원반응에서 일산화탄소 흡착에너지를 인공 신경망(Artificial Neural Network, ANN)방법으로 예측하였다 [16]. d-band

의 filling, center, width 등 전자 구조에 관련된 특징(feature)과 일함수(work function), 원자반경(atomic radius) 등을 입력으로 사용하여 기계 학습을 진행한 결과 0.12 eV 의 평균제곱근오차(RMSE)로 일산화탄소의 흡착에너지를 예측하였다. 또한 각 특징(feature)의 정규화 감도계수(normalized sensitivity coefficient)를 계산하였을 때 기존의 d-band 이론에서 중요하다고 알려진 d-band center 뿐만 아니라 모양이나 전기 음성도(electronegativity) 값 역시 중요하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 2017년 같은 그룹에서 d-band center 와 같은 전자 구조와 관련된 특징이 아닌 배위수(coordination number)나 국부적인 전기 음성도와 같은 구조 정보와 관련된 feature를 사용하였을 때에도 약 0.1 eV 의 제곱근오차로 일산화탄소의 흡착에너지를 예측하여 [44] 이를 통해 특징(feature) 계산에 필요한 비용도 절감하면서 일산화탄소 환원 반응 촉매의 하이스루풋 스크리닝이 가능함을 제시하였다.

2017년 펜실베니아대 Rappe 그룹에서는 Ni<sub>2</sub>P 에 비금속을 도핑했을 때 수소생성반응의 활성을 수소흡착에너지를 통하여 예측하였다 [45]. Regularized random forest 알고리즘을 사용한 기계학습으로 수소흡착에너지를 0.09 eV의 오차로 예측할 수 있었고 황(S)을 도핑했을 때 가장 작은 흡착 에너지(-0.11 eV)를 나타내었다. 특히 기계 학습에 사용된 특징(feature)의 중요도(importance)를 분석하였을 때, 전자구조보다 구조에 관련된 feature가 더 중요한 것을 확인하였다. 이는 제일원리 계산으로 도핑이 아닌 인공적인 변형(strain)을 가하였을 때도 비슷한 흡착에너지를 얻는 것으로 검증할 수 있었고, 기계학습으로 물성을 단순히 예측하는 것뿐만 아니라 결과 분석 역시 중요하다는 것을 확인시키는 사례이다.

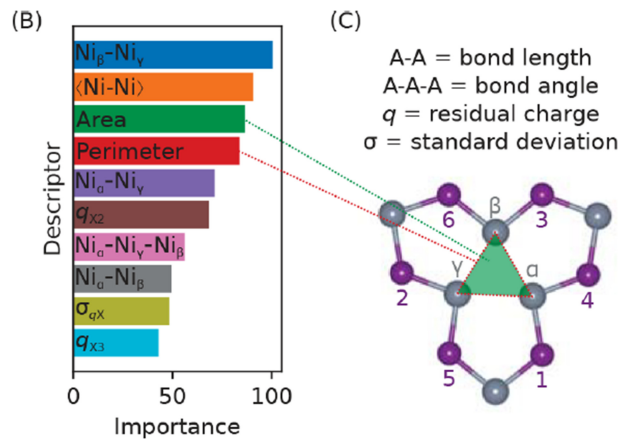


Fig. 9. Relative importance of each descriptors predicting hydrogen adsorption energy [45]

## 4. 결 론

전기화학촉매는 대체에너지 산업에서 가장 핵심적인 소재이며, 기존 촉매의 성능을 개선하기 위해 많은 연구들이 진행되는 과정에서 전산재료과학 기법은 실험적으로 연구하기 어려운 촉매와 반응물의 상호작용, 반응 메커니즘을 이해하기 위한 필수적인 도구로 자리 잡았다. Nørskov 그룹에서 제안한 CHE 모델과 기술자(descriptor) 기반의 연구는 제일원리 등의 전산재료과학 기법을 이용한 전기화학 촉매 연구를 가능케 하였다. 실제 전기화학반응과 이론적으로 모델링하는 반응과의 간극을 좁히기 위해 다방면으로 연구가 진행되어 왔으며, 전기화학반응에서 필연적으로 발생하는 용매화(solvation)를 모사하고, 전기화학반응중의 표면 변화를 연구하여 표면 상태도(surface phase diagram)를 구현하는 것이 대표적인 예이다. 또한, 지속적으로 전자의 수가 변화하는 상황을 모사하기 위해 grand canonical ensemble과 DFT를 결합한 grand canonical DFT 연구도 진행되고 있다. 한편, 기술자(descriptor) 기반의 하이스트루트 스크리닝 연구로는 각 전기화학반응에서 핵심반응물의 흡착에너지를 기술자로 선정하여 새로운 촉매를 탐색하는 연구가 많이 진행되었고 이러한 연구를 통해 축적된 데이터를 기반으로 최근 부각되고 있는 기계 학습을 적용하는 사례도 증가하고 있다. 이는 궁극적으로 기계 학습을 통해 핵심 기술자(descriptor)를 예측하여 계산 비용을 줄이고 다시 하이스트루트 스크리닝 연구에 적용하는 방법으로 전개될 것으로 기대된다. 전기화학촉매 분야에서의 전산재료과학은 전기화학반응을 자세하고 실제 현상에 가깝게 모사하는 연구와 기계 학습과 하이스트루트 스크리닝 연구 두 갈래로 발전하고 있다. 다양한 학문분야가 접목되고 있는 연구이므로 개별 분야에 대한 깊은 이해를 바탕으로 적용하는 것이 바람직하다고 사료된다.

## 감사의 글

이 논문은 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었음(No. NRF-2017R1E1A1A03071049).

## REFERENCES

1. *Global Energy Trends*, <http://yearbook.enerdata.co.kr> (2018).
2. Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. B. Chorkendorff, J. K. Nørskov, and T. F. Jaramillo, *Science* **355**, eaad4998 (2017).
3. J. H. Lee, Y. S. Park, M. J. Jang, S. M. Park, K. H. Lee, W. S. Choi, S. M. Choi, and Y. D. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 885 (2018).
4. C. Jung, C. Lee, K. Bang, J. Lim, H. Lee, H. J. Ryu, E. Cho, and H. M. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 31806 (2017).
5. K. Shin, D. H. Kim, and H. M. Lee, *ChemSusChem* **6**, 1044 (2013).
6. R. G. Mariano, K. McKelvey, H. S. White, and M. W. Kanan, *Science* **358**, 1187 (2017).
7. H. Coskun, A. Aljabour, P. De Luna, D. Farka, T. Greunz, D. Stifter, M. Kus, X. L. Zheng, M. Liu, A. W. Hassel, W. Schofberger, E. H. Sargent, N. S. Sariciftci, and P. Stadler, *Sci. Adv.* **3**, e1700686 (2017).
8. S. Licht, B. C. Cui, B. H. Wang, F. F. Li, J. Lau, and S. Z. Liu, *Science* **345**, 637 (2014).
9. D. Bao, Q. Zhang, F. L. Meng, H. X. Zhong, M. M. Shi, Y. Zhang, J. M. Yan, Q. Jiang, and X. B. Zhang, *Adv. Mater.* **29**, 1604799 (2017).
10. K. Shin, L. Zhang, H. An, H. Ha, M. Yoo, H. M. Lee, G. Henkelman, and H. Y. Kim, *Nanoscale* **9**, 5244 (2017).
11. C. Lee, K. Shin, Y. J. Lee, C. Jung, and H. M. Lee, *Catal. Today* **303**, 313 (2018).
12. K. R. Yoon, K. Shin, J. Park, S. H. Cho, C. Kim, J. W. Jung, J. Y. Cheong, H. R. Byon, H. M. Lee, and I. D. Kim, *ACS Nano* **12**, 128 (2018).
13. K. Mathew, R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, T. A. Arias, and R. G. Hennig, *J. Chem. Phys.* **140**, 084106 (2014).
14. R. Sundararaman, W. A. Goddard, and T. A. Arias, *J. Chem. Phys.* **146**, 114104 (2017).
15. J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, and H. Jonsson, *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886 (2004).
16. X. F. Ma, Z. Li, L. E. K. Achenie, and H. L. Xin, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3528 (2015).
17. Z. Li, S. W. Wang, W. S. Chin, L. E. Achenie, and H. L. Xin, *J. Mater. Chem. A* **5**, 24131 (2017).
18. Y. Gorlin, B. Lassalle-Kaiser, J. D. Benck, S. Gul, S. M. Webb, V. K. Yachandra, J. Yano, and T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 8525 (2013).
19. H. Ali-Loytty, M. W. Louie, M. R. Singh, L. Li, H. G. S. Casalongue, H. Ogasawara, E. J. Crumlin, Z. Liu, A. T. Bell, A. Nilsson, and D. Friebel, *J. Phys. Chem. C* **120**, 2247 (2016).



20. M. Favaro, J. H. Yang, S. Nappini, E. Magnano, F. M. Toma, E. J. Crumlin, J. Yano, and I. D. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 8960 (2017).
21. A. A. Peterson, F. Abild-Pedersen, F. Studt, J. Rossmeisl, and J. K. Nørskov, *Energ. Environ. Sci.* **3**, 1311 (2010).
22. A. Roldan, *Curr. Opin. Electrochem.* **10**, 1 (2018).
23. Y. Ping, R. J. Nielsen, and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 149 (2017).
24. M. H. Hansen, C. J. Jin, K. S. Thygesen, and J. Rossmeisl, *J. Phys. Chem. C* **120**, 13485 (2016).
25. R. Macarron, M. N. Banks, D. Bojanic, D. J. Burns, D. A. Cirovic, T. Garyantes, D. V. S. Green, R. P. Hertzberg, W. P. Janzen, J. W. Paslay, U. Schopfer, and G. S. Sittampalam, *Nat. Rev. Drug Discov.* **10**, 188 (2011).
26. M. Łazarska, T. Z. Wozniak, Z. Ranachowski, A. Trafarski, and G. Domek, *Met. Mater. Int.* **23**, 426 (2017).
27. J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, and J. K. Nørskov, *Nat. Mater.* **5**, 909 (2006).
28. A. Jain, G. Hautier, C. J. Moore, S. Ping Ong, C. C. Fischer, T. Mueller, K. A. Persson, and G. Ceder, *Comput. Mater. Sci.* **50**, 2295 (2011).
29. H. Toulhoat and P. Raybaud, *J. Catal.* **216**, 63 (2003).
30. I. C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N.G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, and J. Rossmeisl, *ChemCatChem* **3**, 1159 (2011).
31. H. A. Hansen, J. B. Varley, A. A. Peterson, and J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 388 (2013).
32. B. Corona, M. Howard, L. Zhang, and G. Henkelman, *J. Chem. Phys.* **145**, 244708 (2016).
33. Z. X. Wang, J. X. Zhao, Q. H. Cai, and F. Y. Li, *J. Mater. Chem. A* **5**, 9842 (2017).
34. Z. W. Seh, K. D. Fredrickson, B. Anasori, J. Kibsgaard, A. L. Strickler, M. R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, T. F. Jaramillo, and A. Vojvodic, *ACS Energy Lett.* **1**, 589 (2016).
35. J. Kang, J. Hwang, and B. Han, *J. Phys. Chem. C* **122**, 2107 (2018).
36. A. A. Peterson, F. Abild-Pedersen, F. Studt, J. Rossmeisl, and J. K. Nørskov, *Energ. Environ. Sci.* **3**, 1311 (2010).
37. M. M. Montemore and J. W. Medlin, *Catal. Sci. Technol.* **4**, 3748 (2014).
38. F. Calle-Vallejo and M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta* **84**, 3 (2012).
39. S. A. Akhade, W. J. Luo, X. W. Nie, A. Asthagiri, and M. J. Janik, *Catal. Sci. Technol.* **6**, 1042 (2016).
40. M. J. Cheng, E. L. Clark, H. H. Pham, A. T. Bell, and M. Head-Gordon, *ACS Catal.* **6**, 7769 (2016).
41. Z. X. Wang, Z. G. Yu, and J. X. Zhao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 12835 (2018).
42. A. C. Rajan, A. Mishra, S. Satsangi, R. Vaish, H. Mizuseki, K.-R. Lee, and A. K. Singh, *Chem. Mater.* **30**, 4031 (2018).
43. F. A. Faber, A. Lindmaa, O. A. von Lilienfeld, and R. Armiento, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 135502 (2016).
44. Z. Li, X. F. Ma, and H. L. Xin, *Catal. Today* **280**, 232 (2017).
45. R. B. Wexler, J. M. P. Martirez, and A. M. Rappe, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 4678 (2018).