

인공지능 모델 연계 제일원리 전산모사법을 이용한 염소 이온 흡착이 코발트 산화물 촉매의 산소생성반응에 미치는 영향 연구

우주완 · 서민호*

국립부경대학교 나노융합반도체공학부 나노융합전공

(2026년 1월 14일 접수 : 2026년 1월 21일 수정 : 2026년 2월 3일 채택)

AI-assisted First-Principles Study on the Effect of Chloride Ion Adsorption on the Oxygen Evolution Reaction of Cobalt Oxide Catalysts

Juwan Woo and Min Ho Seo*

Department of Nanotechnology Engineering, Pukyong National University, 45 Yongso-ro, Nam-gu, Busan 48513,
Republic of Korea

(Received January 14, 2026 : Revised January 21, 2026 : Accepted February 3, 2026)

초 록

해수 기반 음이온 교환막 수전해(AEMWE)는 염소 산화 반응을 억제하면서 비귀금속 촉매 적용이 가능하다는 점에서 높은 가치를 지닌다. 이러한 시스템에서 염소 이온(Cl^-)이 촉매 표면에 미치는 영향을 원자 수준에서 규명하는 것은 산소생성반응(OER)의 반응 선택성을 이해하는 데 필수적이다. 본 연구에서는 제일원리 전산모사법을 이용하여 코발트 산화물 촉매 표면에서 Cl^- 의 흡착 거동과 이에 따른 OER 메커니즘 변화를 분석하였다. 밀도범함수이론(DFT)을 통해 Cl^- 와 주요 OER 중간체(OH^* , O^* , OOH^*)의 흡착 특성 및 자유에너지 변화를 평가하였다. 또한 실제 촉매 환경을 반영하기 위해 AMP 기반 머신러닝 포텐셜과 Monte Carlo 시뮬레이션을 활용하여 열역학적으로 안정한 산소 결함 구조를 탐색하고, 대표 구조에 대해 DFT 검증을 수행하였다. 본 연구는 Cl^- 와 산소 결함의 복합적 효과가 염화물 환경에서 OER 특성에 미치는 영향을 이론적으로 규명하고, 해수 수전해용 비귀금속 산화물 촉매 설계를 위한 기초적 이해를 제공한다.

Abstract : Seawater-based anion exchange membrane water electrolysis (AEMWE) has attracted significant attention because it suppresses chlorine oxidation reactions while enabling the use of non-precious metal catalysts. In such systems, an atomistic understanding of the effects of chloride ions on catalyst surfaces is crucial for elucidating the reaction selectivity of the oxygen evolution reaction (OER). In this study, first-principles calculations were employed to investigate the adsorption behavior of chloride ions on cobalt oxide catalyst surfaces and the resulting changes in OER mechanisms. Density functional theory (DFT) was used to evaluate the adsorption characteristics of chloride ions and key OER intermediates (OH^* , O^* , and OOH^*), as well as the associated variations in free-energy profiles. To more realistically capture practical catalytic conditions, thermodynamically stable oxygen vacancy structures were explored using an AMP-based machine-learning interatomic potential combined with Monte Carlo simulations, and

*E-mail: foifrit@pknu.ac.kr

representative structures were subsequently validated through DFT calculations. Overall, this study provides theoretical insights into the combined effects of chloride ions and oxygen vacancies on OER behavior in chloride-containing environments and offers fundamental guidance for the design of non-precious metal oxide catalysts for seawater electrolysis.

Keywords : Electrocatalysis, Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, non-precious catalyst, Oxygen Evolution Reaction, Density Functional Theory, Atomistic Machine-learning Package, Monte Carlo Simulation

1. 서 론

기후 변화로 인한 환경적 및 사회적 파급 효과가 전 지구적 차원에서 가시화되면서, 에너지 생산과 소비 체계의 근본적 전환 필요성이 점차 분명해지고 있다.¹⁾ 기후변화에 관한 정부간 협의체(IPCC)는 제6차 평가보고서(AR6)를 통해 산업화 이전 대비 지구 평균 기온이 이미 약 1.1 °C 상승하였음을 보고하였으며, 현재의 온실가스 배출 경로가 유지될 경우 2030년대 초반에 1.5 °C 상승 임계점을 초과할 가능성이 높다고 전망하였다.^{1,2)} 더 나아가 세계기상기구(WMO)는 2024년 전 지구 평균기온이 산업화 이전 기준 대비 약 1.55 °C 상승한 해로 관측되었다고 보고함으로써, 기후 변화가 더 이상 장기적 위협이 아닌 현실적 위기로 진입하였음을 시사하였다.³⁾ 이러한 일련의 관측 결과는 점진적 감축 중심의 대응 전략만으로는 기후 위기에 효과적으로 대응하기 어렵다는 점을 분명히 보여주며, 에너지 시스템 전반에 대한 구조적 전환의 필요성을 강하게 제기하고 있다.

이러한 인식 하에 국제 사회는 파리협정 이후 탄소 중립(Net-Zero)을 중장기 정책 목표로 설정하고, 화석 연료 중심의 에너지 체계를 대체할 수 있는 무탄소 에너지원 확보에 주력하고 있다. 국제에너지기구(IEA)는 탄소중립 시나리오에서 수소가 2050년 최종 에너지 수요의 10% 이상을 담당할 것으로 전망하며, 전력, 산업, 수송 부문을 연결하는 핵심 에너지 매개체로서 수소의 전략적 중요성을 강조한 바 있다.⁴⁾ 그러나 현재 전 세계 수소 생산은 여전히 천연가스 개질과 석탄 가스화 등 화석연료 기반 공정에 크게 의존하고 있으며, 이로 인해 수반되는 대규모 이산화탄소 배출은 수소 에너지가 지니는 환경적 이점을 크게 감소시킨다. 이러한 한계를 극복할 수 있는 대안으로 재생에너지를 활용한 수전해 기반 그린수소가 주목받고 있으며, 국제재생에너지기구(IRENA)는 재생에너지 발전 단가 하락과 기술 성숙이 병행될 경우 그린수소가 중장기적으로 화석연료 기반 수소와 경쟁 가능한 수준에 도달할 수 있을 것으로 전망하고 있다.⁵⁾ 그럼에도 불구하고 현재의 그린수소 기술은 높은 전력 비용, 제

한적인 시스템 효율, 그리고 장기 운전 시 성능 저하와 같은 기술적·경제적 과제를 동시에 내포하고 있어, 기술의 상용화는 여전히 제한적인 수준에 머물러 있다. 따라서 그린수소 기술 상용화를 위해 연료전지, 수전해와 같은 관련 기술들이 개발되고 있다.⁶⁻⁹⁾

친환경 수소 생산을 대규모로, 지속 가능하게 하기 위해서 지구 수자원의 대부분을 차지하는 자원인 해수를 활용하는 해수 수전해 기술은 수소 생산에 요구되는 담수 자원과 전처리 공정에 대한 의존도를 근본적으로 저감할 수 있다는 점에서 높은 기술적·사회적 잠재력을 지닌다.¹⁰⁾ 그러나 해수를 직접 전해질로 사용하는 경우, 염소 이온(Cl⁻)을 포함한 다양한 이온종이 전극 반응에 관여하게 되어 반응 선택성과 촉매 안정성 확보가 핵심적인 기술 과제로 부각된다. 특히 산성 또는 중성 조건에서는 염소생성반응이 산소생성반응과 경쟁적으로 발생할 가능성이 높아, 촉매 열화 및 부산물 생성 문제가 심각하게 나타날 수 있다.^{11,12)}

이러한 문제를 해결하기 위한 접근으로 알칼라인 조건에서 운전되는 음이온 교환막 수전해(Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, AEMWE) 시스템이 해수 수전해 기술의 유망한 대안으로 제시되고 있다.^{13,14)} 알칼라인 환경에서는 염소 산화 반응의 전기화학적 반응전위가 산소생성반응 평형전위보다 높아짐에 따라 산소생성반응이 선택적으로 진행될 가능성이 높아지며, 이는 해수 직접 활용을 위한 반응 선택성 확보 측면에서 중요한 이점을 제공한다. 또한 AEMWE는 기존 알칼라인 수전해의 안정성과 양성자 교환막 수전해의 높은 성능을 동시에 만족할 수 있는 기술로 평가받고 있다.^{13,14)}

상기 언급한 것처럼 그린수소 기술의 성능과 신뢰성을 결정짓는 핵심 요소는 수소의 생산 및 활용이 이루어지는 전기화학 전극 소재에 있다.^{15,16)} 수전해 및 연료전지 시스템에서 사용되는 촉매와 전극 소재는 초기 조건에서는 우수한 활성을 보이지만, 실제 작동 환경에서는 과전압 증가, 촉매 용출, 구조 재배열, 계면 안정성 저하와 같은 현상이 누적적으로 발생하는 경우가 많다.^{15,16)} 이러한 성능 저하 현상은 단일 원인에 의해 설명되기보다는, 전자구조 변화, 미세구조 변화,

반응 중간체와의 상호작용 등 다수의 요인이 복합적으로 작용한 결과로 이해되고 있다.^{17,18)}

특히, 산소생성반응(Oxygen Evolution Reaction, OER)은 수전해 공정에서 높은 과전압이 필요하며, 염소 이온이 존재하는 환경에서는 산소생성반응과 염소 생성반응(Chlorine Evolution Reaction, CER) 간의 경쟁이 불가피하게 발생할 수 있다.^{11,12)} 이러한 경쟁 반응은 촉매의 선택성을 저하시킬 뿐만 아니라, 반응 조건에 따라 촉매 표면의 구조적 재배열, 금속 용출, 전자구조 변화 등을 유발하여 장기적인 내구성 확보를 어렵게 만드는 요인으로 작용한다. 따라서 염소 이온이 존재하는 조건에서도 안정적으로 산소생성반응을 수행할 수 있는 촉매 소재 설계는 비정제 수자원 기반 수전해 기술 구현을 위한 핵심 과제로 인식되고 있다.

AEMWE의 또 다른 중요한 장점은 귀금속 촉매에 대한 의존도를 낮추고, 전이금속 산화물과 같은 비귀금속 촉매의 적용이 가능하다는 점이다.¹⁹⁾ 이러한 맥락에서 코발트 산화물(Co oxides)은 비교적 낮은 비용과 우수한 전기화학적 활성으로 인해 비귀금속 산소생성반응 촉매 후보로 폭넓게 연구되어 왔다.²⁰⁻²³⁾ 특히 스핀넬 구조를 갖는 Co는 산소 결합 형성 및 전자구조 조절을 통해 촉매 활성과 반응 특성을 효과적으로 제어할 수 있는 장점을 지니고 있다. 그러나 CI가 존재하는 조건에서 코발트 산화물 촉매에 대한 산소생성반응 메커니즘에 미치는 영향에 대해서는 충분한 연구가 수행되어지지 않았다. 기존 연구들은 주로 실험적 관찰을 통해 성능 저하 현상을 보고하는 데 집중되어 있으며, CI의 작용을 원자 수준에서 해석한 연구는 제한적으로 이루어져 왔다.

제일원리 전산모사법은 촉매 표면에서의 이온 흡착, 반응 중간체 안정성, 전자구조 변화 및 반응 자유에너지 경로를 정량적으로 분석할 수 있는 이론적 접근법으로, CI와 산화물 촉매 간의 상호작용을 근본적인 수준에서 규명하는 데 적합하다.²⁴⁻²⁷⁾ 특히 실험적으로 분리하기 어려운 CI의 직접적인 영향과 산소생성반응 단계별 에너지 변화를 체계적으로 분석할 수 있다는 점에서, 염화물 환경 대응 촉매 설계를 위한 이론적 기반을 제공할 수 있다.

본 연구에서는 제일원리 전산모사법을 이용하여 코발트 산화물 촉매 표면에서 CI의 흡착 특성을 분석하고, 이에 따른 산소생성반응의 반응 메커니즘 및 자유에너지 변화를 체계적으로 규명하고자 한다. 이를 통해 CI가 촉매 활성에 미치는 영향을 원자 수준에서 분석하고, 염화물 조건에서 코발트 산화물 기반 산소생성반응 촉매 특성을 이해하기 위한 이론적 정보를 제공한다.

2. 계산 방법

코발트 산화물 촉매 표면에서 염소 이온(Cl⁻)의 흡착 특성과 이에 따른 산소생성반응 거동을 분석하기 위해 밀도범함수이론(Density Functional Theory, DFT)에 기반한 제일원리 전산모사가 수행되었다. 모든 계산은 Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)를 이용하여 수행되었으며, 전자와 원자핵 간의 상호작용은 Projector Augmented Wave (PAW) 방법을 통해 기술되었다.²⁸⁻³⁰⁾ 전자 교환-상관 에너지는 일반화된 기울기 근사(Generalized Gradient Approximation, GGA)에 기반한 Revised Perdew–Burke–Ernzerhof (RPBE) 함수 형태를 사용하여 표현하였다.³¹⁾ 평면파 기저 집합의 절단 에너지(cutoff energy)는 520 eV로 설정하였으며, 이는 전이금속 산화물 표면 및 흡착 시스템에 대해 충분한 에너지 수렴성을 확보할 수 있는 값으로 확인되었다.³²⁾ 전자 구조 계산은 스핀 분극을 고려하여 수행되었고, 부분 점유 상태 처리를 위해 적절한 전자 점유 함수가 적용되었다.^{33,34)} 전이금속 산화물에서의 국소화된 d-전자 상관 효과를 보다 정확하게 기술하기 위해 Hubbard U 보정이 포함된 DFT+U 방법이 적용되었으며 그 값은 3.3 eV^{35,36)}를 사용하였다.

코발트 산화물의 표면 모델은 벌크 구조 최적화 이후, 열역학적으로 안정한 결정면을 기준으로 표면을 구성하였다. 모든 구조 최적화 계산에서 설정된 이온들에 대해 이완이 수행되었으며, 총 에너지 변화가 1.0×10^{-4} eV 이하로 수렴할 때까지 반복 계산이 수행되었다. 벌크 구조 계산에는 $21 \times 21 \times 21$ k-point 격자가 적용되었으며, 표면 계산의 경우 (110) 결정면을 갖는 슬랩 모델에 대해 가장 아래층으로부터 2개의 층을 고정하였으며 $6 \times 6 \times 1$ k-point 격자를 사용하여 브릴루앙 영역(Brillouin zone)을 샘플링하였다.³⁷⁾ 모든 계산에는 주기적 경계 조건(Periodic Boundary Conditions)이 각 단위 셀에 적용되었다.³⁸⁾ 표면 계산에서는 인접 슬랩 간의 인위적인 상호작용을 방지하기 위해 충분한 두께의 진공층을 포함하였다. 구조 최적화 과정에서는 격자 상수를 고정한 상태에서 원자 위치에 대해서만 이완을 수행하였으며, 설정된 에너지 및 힘 수렴 조건을 만족할 때까지 계산을 반복하였다. 이러한 계산 조건을 통해 코발트 산화물 표면에서의 반응 거동을 안정적으로 분석하였다.

코발트 산화물(Co₃O₄)의 산소 결합(O_v) 모델은 AMP (Atomistic Machine-learning Package) 기반 Monte Carlo (MC) 시뮬레이션을 통해 각 산소 결합 비율에서 상대 에너지가 가장 낮은 구조를 선정하였다.³⁹⁾ 이를 위해 임의로 산소 결합이 도입된 Co₃O₄

구조들을 DFT 데이터를 획득하였으며, 이로부터 Gaussian descriptor를 사용하여 원자환경을 수치화하고 cutoff 반경은 8.0 Å로 설정하였다. 머신러닝 모델은 neural network 구조를 적용하였고, 은닉층은 총 3개 층으로 구성하였으며 각 층의 노드 수는 각각 25, 25, 10으로 설정하였다. force 항은 손실 함수 및 수렴 기준에서 제외하였다. 머신러닝 포텐셜 구축 및 Monte Carlo 시뮬레이션에는 AMP (Atomistic Machine-learning Package, version 1.0.1)와 ASE (Atomic Simulation Environment, version 3.22.1)를 사용하였으며, 모든 계산은 Python 기반 환경에서 수행되었다. 상기 방법으로 학습된 AMP 포텐셜을 기반으로 Monte Carlo 샘플링을 수행하여 각 산소 결함 비율에서 열역학적으로 안정한 구조들을 탐색하였다.⁴⁰⁻⁴²⁾ Monte Carlo 시뮬레이션은 결함 수를 고정된 조건에서 수행하였으며, 산소 결함의 위치 교환을 허용하였다. 구조탐색은 코발트 산화물 머신러닝 포텐셜 적용, 300 step을 샘플링한 뒤 DFT로 구조를 검증하였다.

Cl의 흡착 특성을 분석하기 위해 코발트 산화물 (Co_3O_4) (110) 표면의 주요 흡착 사이트에 Cl를 배치한 뒤 구조 안정화 계산을 수행하였으며, Cl의 흡착 에너지 계산에서 Cl 단원자를 기준 에너지로 취급하였다. 전자구조 분석에는 COHP (Crystal Orbital Hamilton Population) 방법을 적용하여 코발트 산화물 표면과 흡착물 간의 결합성 및 반결합성 기여를 계산하였으며 적분된 COHP 값(-ICOHP)을 통해 결합 강도를 평가하였다.^{43,44)}

3. 결과 및 고찰

제일원리 전산모사(DFT)법을 활용하여 코발트 산화물 촉매 표면에서 염소 이온(Cl^-)의 흡착과 그로 인한 산소생성반응(OER) 반응 메커니즘을 원자 수준에서 규명하기 위해 실험적으로 관찰되는 역스피넬 구조를 따르는 Co_3O_4 (space group: $\text{Fd}\bar{3}\text{-m}$) 구조를 계산하였다. 또한 염소 이온 흡착 및 OER 반응 메커니즘에 대한 결합 효과를 함께 논의하기 위해, 산소 결함 (oxygen vacancy, O_v) 을 포함하는 $\text{Co}_3\text{O}_{4.8}$ 구조를 탐색하였다. 산소 결함 구조는 단일 결함을 임의로 넣는 방식이 아니라, 열역학적으로 가능한 결함 배치를 체계적으로 탐색하는 방식으로 정의되었다. 이를 위해 역스피넬 Co_3O_4 결정 격자에서 산소 사이트 제거로 생성될 수 있는 모든 결함 배치(configuration) 를 고려하여 후보 구조를 생성하고, 각 조성에서의 안정성을 표면에너지 계산을 통해 정리하여 결함 구조를 가진 코발트 산화물($\text{Co}_3\text{O}_{4.8}$)의 대표 상을 정의할 필요가 있다. 그러나 산소 결함 배치의 수가 결함 농도 및 격자 크기에 따라 기하급수적으로 증가하므로, 모든 배치에 대해 DFT 최적화를 수행하는 것은 계산 비용 측면에서 현실적으로 어렵다.

따라서 본 연구에서는 결함 배치 탐색에 필요한 계산 비용을 줄이기 위해, AMP(Atomistic Machine-learning Package)를 이용하여 산소결함을 포함하는 $\text{Co}_3\text{O}_{4.8}$ 계의 머신러닝 포텐셜을 먼저 학습시킨 뒤, 이를 기반으로 Monte Carlo 시뮬레이션을 수행하여 열역학적으로 우세한 결함 배치를 효율적으로 탐색하였다. 구체

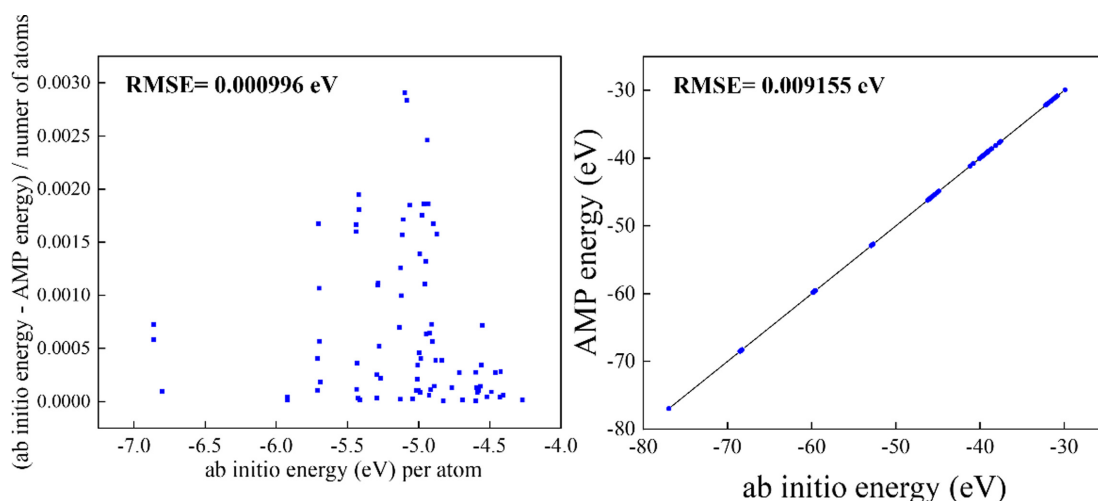


Fig. 1. Comparison of ab initio and AMP-predicted energies for oxygen-vacancy structures. The left panel shows the per-atom energy deviation, while the right panel presents a parity plot of total energies.

적으로, Co_3O_4 에서 산소 결함 농도(δ)에 따른 대표 조성 및 구조 후보들을 선별하여 DFT 데이터셋을 구성하고 (Fig. 1), 에너지를 학습 데이터로 사용하여 AMP 기반 포텐셜을 구축하였다. Monte Carlo 시뮬레이션을 통해 도출된 후보 구조들 중 AMP 예측 에너지를 기준으로 각 산소 결함 농도에서 상대 에너지가 가장 낮은 상위 N개 구조($N = 5$)를 선별하여 DFT 기반 구조 최적화를 수행하였다. 해당 구조들은 머신러닝 포텐셜이 예측한 에너지 순위 및 안정성의 신뢰성을 검증하기 위한 대표 샘플로 선택되었으며, AMP 예측 에너지와 DFT 계산 에너지 간의 차이(ΔE)는 다음과 같이 정의하였다.

$$\Delta E = E_{\text{DFT}} - E_{\text{AMP}}$$

Fig. 1은 임의로 생성된 $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ 구조들을 학습 데이터로 사용해 구축한 AMP 머신러닝 포텐셜의 에너지 예측 정확도를 나타낸다.⁴⁵⁾ 왼쪽 그래프는 DFT 기반 *ab-initio* 에너지 대비 AMP 예측 에너지의 오차 분포를 보여주며, 전체 에너지 범위에서 오차가 0 eV를 중심으로 균일하게 분포하고 낮은 RMSE (0.000996 eV/atom)를 나타낸다. 오른쪽 그래프는 동일한 구조들에 대해 AMP 예측 에너지와 DFT 에너지 간의 parity plot을 제시하며, 데이터 포인트들이 $y = x$ 선에 근접하게 분포하고 낮은 RMSE (0.009155 eV)를 보임으로써, AMP 포텐셜이 $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ 구조들의 상대적 에너지 경향과 절대 에너지 스케일을 모두 높은 정확도로 재현함을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 AMP 기반 머신러닝 포텐셜과 Monte Carlo 시뮬레이션을 이용한 $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ 계에서 산소 결함 농도에 따른 열역학적으로 우세한 결함 배치 탐색 과정을 나타낸다. Fig. 2 (a)-(d)는 각각 산소 결함 농도 $\delta = 12.5\%$, 25%, 37.5%, 50% 조건에 해당한다. 각 패널의 왼쪽에는 Monte Carlo 시뮬레이션 과정에서 생성·샘플링된 다양한 산소 결함 배치 구조들이 제시되어 있으며, 이들 구조를 기반으로 AMP 포텐셜을 이용한 에너지 평가가 수행되었다. 가운데 그래프는 Monte Carlo 샘플링 단계(step)에 따라 계산된 구조들의 상대 에너지 변화를 나타내며, 결함 배치가 점차 에너지적으로 안정한 상태로 수렴하는 과정을 보여준다. 각 그래프에서 별표(*)는 해당 결함 농도 조건에서 도출된 최소 에너지 구조를 의미한다. 구체적으로, 산소 결함 비율 12.5%에서는 최소 에너지 -76.9853 eV(a), 25%에서는 -68.1997 eV(b), 37.5%에서는 -61.0798 eV(c), 그리고 50%에서는 -53.7270 eV(d)의 값을 나타낸다. 오른쪽에는 이러한 에너지 평가 결과를 바탕으로 선택된, 각 결함 농도에서 열역학적으로 가장 안정한 산소 결함 배치 구조가 시각화되어 있다. 본 결과는 산소 결함 농도 증가에 따라

안정한 결함 배열이 변화함을 보여주며, AMP 포텐셜과 Monte Carlo 시뮬레이션을 결합한 접근법이 $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ 계에서 효율적인 결함 구조 탐색에 효과적임을 입증한다. 한편 산소 결함의 도입이 과도해질 경우 역스피넬 Co_3O_4 의 결정 골격이 유지되지 않고 결정학적으로 상이한 상(phase)으로 전이할 가능성이 있으므로, 본 연구에서는 Co_3O_4 역스피넬 구조 프레임워크를 유지하는 범위 내에서 결함 효과를 논의하기 위해 코발트-산소 조성 변화가 50% 이하인 결함 조성 범위만을 고려하였다. 이 중 12.5%의 산소 결함 구조를 본 연구의 대표 모델로 선정하여 이후 흡착 및 OER 메커니즘 분석을 수행하였다. 이는 12.5% 결함 농도가 열역학적으로 안정한 최소 수준의 산소 결함 농도이며, 비교적 낮은 구조 왜곡을 유지하면서도 활성점의 전자구조 변화를 효과적으로 이해하기 위함이다. 위 탐색 과정에서 정의된 결함 구조들에 대해서는 DFT 계산을 통해 완전한 기하 최적화(geometry relaxation)를 수행하여, 머신러닝 포텐셜 기반 탐색으로 도출된 구조가 제1원리 수준에서도 안정한지를 재검증하였다. 이러한 단계적 접근은 결함 배치의 조합적 증가로 인해 전수 DFT 최적화가 사실상 어려운 문제를 효율적으로 해결하면서도, 최종적으로는 DFT 수준에서 ground state에 해당하는 열역학적으로 안정한 결함 구조를 탐색·선정할 수 있게 한다.

이를 바탕으로, 산소 결함 도입이 동일한 결정 골격을 유지한 채 격자 상수(a, b, c 축) 및 원자 좌표의 재배열을 유도하며 국소 배위 환경과 전자구조를 변화시키는 형태로 반영되는지를 확인하기 위해, Fig. 3(a), (c)와 같이 결함 유무에 따른 모사 XRD 패턴을 계산하였다. 그 결과, 산소 결함을 포함한 구조와 포함하지 않은 구조는 주요 회절 피크가 대부분 유사한 2 θ 영역에 유지되었으며, 다만 결함 도입에 따라 미세한 피크 이동(peak shift)이 동반됨을 확인하였다. 이는 산소 결함 도입 시 격자 상수 변화에 따른 미세한 격자 왜곡과 결함 길이/각도의 조정이 동반됨을 의미한다. 이러한 기하학적 변화는 표면 활성점의 배위수, 결함 세기, 국소 전하 분포를 연속적으로 변화시켜 전자구조 변조로 이어지며, 결과적으로 OER 중간체의 흡착 안정성 및 활성화 장벽에 영향을 주는 방식으로 촉매 활성에 영향을 줄 수 있음을 나타낸다. 이러한 해석은 기존 문헌 결과와 잘 일치한다.⁴⁶⁾

CI의 흡착 및 OER 표면 반응을 평가하기 위해, Fig. 3. (b), (d)와 같이 Co_3O_4 벌크로부터 가장 낮은 표면에너지를 가지고 있는 (110)면으로 표면을 정의하였다. 결함 표면 모델은, 동일하게 앞서 정의한 12.5%의 산소 결함을 포함한 벌크 $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ 구조로부터 (110) 방향으로 절단(Cleave)함으로써 구성하였다. 벌크에서 열역학적으로 안정한 O_v 배치가 이미 반영된 구

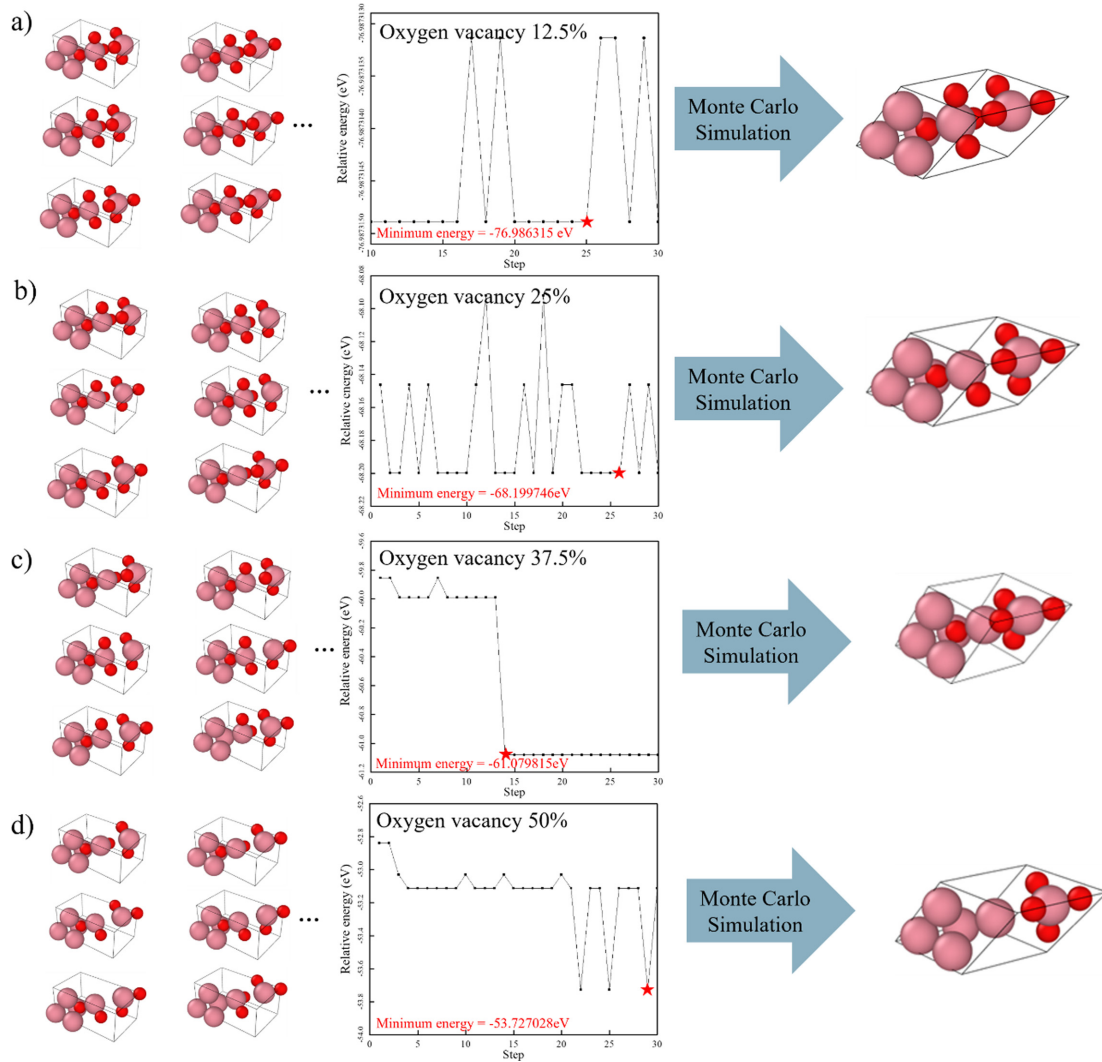


Fig. 2. Workflow for identifying energetically favorable oxygen-vacancy configurations in $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$. For each oxygen vacancy concentration of (a) 12.5%, (b) 25%, (c) 37.5%, and (d) 50%, multiple $\text{Co}_3\text{O}_{4-\delta}$ structures with randomly introduced oxygen vacancies were generated and sampled using AMP-based Monte Carlo simulations. The evolution of relative energy as a function of Monte Carlo steps is shown on the left, where the minimum-energy configuration identified during the sampling is marked by a red star. The lowest-energy structures obtained from the Monte Carlo simulations were subsequently refined using DFT calculations.

조로부터 표면을 직접 생성함으로써, 결합의 공간적 분포와 국소 배위 환경이 표면 모델에 유지되도록 하였다.

Co_3O_4 (110) 표면에서 산소생성반응 활성에 미치는 영향을 이해하기 위해 대표적 descriptor인 OH의 흡착 특성과 Cl의 흡착 에너지를 계산하였다. Fig. 4(a)는 Co_3O_4 (110) 표면 및 산소 결함(O_v)을 포함한 Co_3O_4 (110) 표면에서 OH와 Cl의 안정된 흡착 구조를 나타내며, 두 표면 모두에서 OH와 Cl은 표면 코

발트의 Top site에 흡착되었다. Fig. 4(b)는 Co_3O_4 (110) 표면과 O_v - Co_3O_4 (110) 표면에서 계산된 OH와 Cl의 흡착 에너지를 비교한 결과이다. 흡착에너지 식은 아래와 같은 식을 이용하여 계산하였으며 Co_3O_4 (110) 표면과 O_v - Co_3O_4 (110) 표면에 각각 OH와 Cl을 흡착시킨 후 계산이 진행되었다.^{47,48)}

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

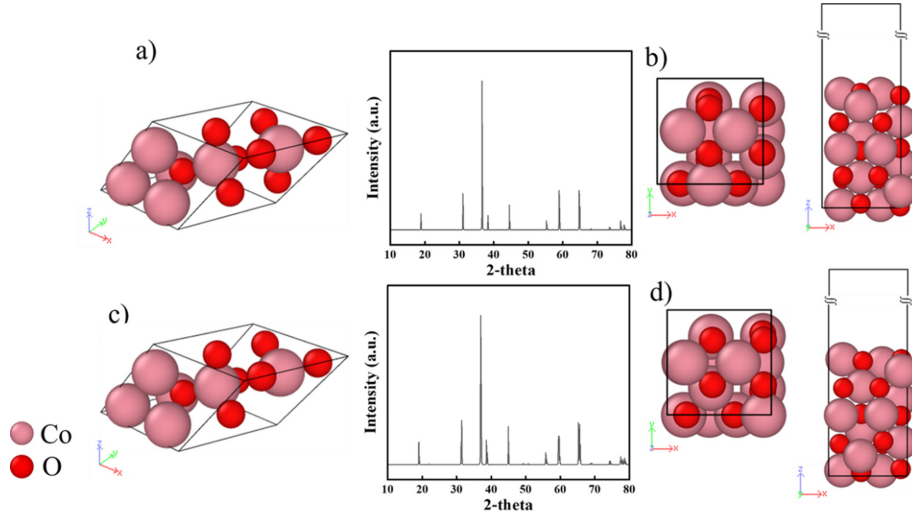


Fig. 3. Co₃O₄ Slab model image (a) Co₃O₄ bulk model and theoretical XRD (b) Co₃O₄ (110) surface model (c) O_v-Co₃O₄ bulk model (d) O_v-Co₃O₄ (110) surface model

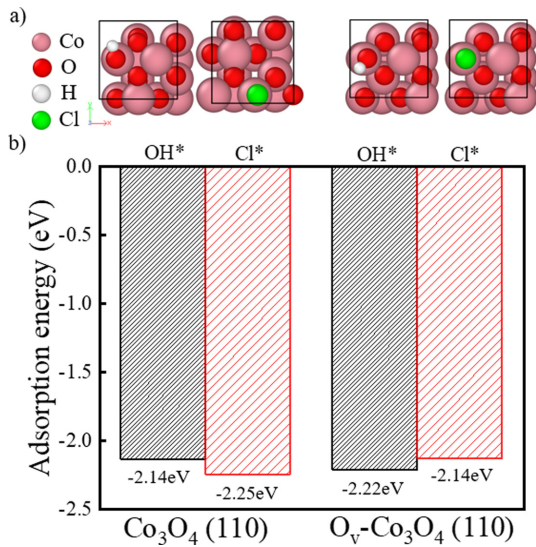
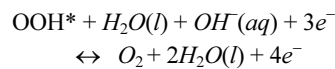
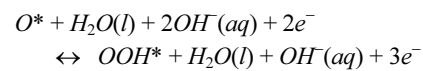
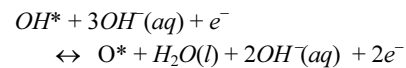


Fig. 4. (a) Optimized adsorption configurations of OH* and Cl* on Co₃O₄ (110) and oxygen-vacancy-containing Co₃O₄ (110) (O_v-Co₃O₄) surfaces. (b) Calculated adsorption energies of OH* and Cl* on Co₃O₄ (110) and O_v-Co₃O₄ (110) surfaces.

결함이 없는 Co₃O₄ (110) 표면에서 OH의 흡착 에너지는 -2.14 eV로 계산되었으며, Cl의 흡착 에너지는 -2.25 eV로 OH에 비해 다소 더 강한 흡착 특성을 보였다. 산소 결함이 도입된 O_v-Co₃O₄ (110) 표면에서는 Cl가 OH 흡착에 관여하는 활성점을 점유함을 보였으며, OER 활성 descriptor인 OH*의 흡착 사이트

가 달라짐에 따라 반응성에 영향을 줄 수 있음을 나타낸다. O_v-Co₃O₄ (110) 표면에서는 OH의 흡착 에너지가 -2.22 eV로 산소 결함이 없는 표면 대비 소폭 증가한 반면, Cl의 흡착 에너지는 -2.14 eV로 감소하였다. 이러한 변화는 산소 결함 도입에 따른 표면 전자구조 조절이 OH와 Cl의 상대적인 흡착 세기가 변화시킴으로 산소 생성 반응에 영향을 줄 수 있음을 추론할 수 있다. 이와 같은 결과는 Cl의 Co₃O₄ (110) 표면에서 OER 활성의 핵심 descriptor인 OH의 흡착 특성에 직접적인 영향을 미칠 수 있음을 보여주며, 이러한 효과가 산소 결함의 존재에 따라 조절될 수 있음을 시사한다. 이러한 OH 흡착 특성의 변화는 이후 산소생성반응의 자유에너지 경로와 평형 전위에 영향을 미칠 것으로 예상되며, Cl의 존재 여부에 따른 산소생성반응에 대한 영향을 이해하기 위해 OH와 산소 중간체를 흡착시켜 그에 대한 영향을 분석하였다. 아래 식은 염기성 환경내 산소 생성 반응의 반응식이다.



각 반응식들에 대하여 아래 식을 활용하여 깃스 자유 에너지를 계산하였으며, ZPE 및 TΔS 엔트로피 값은 문헌에 보고된 값을 사용하였다.²⁴⁾

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

Fig. 5는 Co_3O_4 (110) 표면에서의 산소생성반응 (Oxygen Evolution Reaction, OER)에 대한 자유에너지 변화를 비교하여 나타낸 것이다. 그림에는 (a) Cl가 흡착되지 않은 무흡착(bare) Co_3O_4 (110) 표면, (b) Cl가 흡착된 Co_3O_4 (110) 표면, 그리고 (c) Cl가 흡착된 산소 결함(O_v)을 포함한 Co_3O_4 (110) 표면에서의 OER 자유에너지 도표와 각 반응 단계에 대응하는 흡착 구조가 함께 제시되어 있다. Fig. 5(a)에 제시된 무흡착 Co_3O_4 (110) 표면에서는 H_2O 로부터 OH^* , O^* , OOH^* 중간체를 거쳐 O_2 가 생성되는 전형적인 4전자 전달 OER 반응 경로가 고려되었다. 자유에너지 도표에서 평형전위 1.623 V 조건에서는 모

든 반응 단계가 열역학적으로 하강(downhill)하는 경향을 보여, 해당 전위에서 OER 반응이 자발적으로 진행될 수 있음을 나타낸다. 반면, 평형전위 1.242 V 조건에서는 O에서 OOH^* 로의 전환 단계가 열역학적으로 상승(uphill)하는 특성을 보였으며, 이 단계가 속도 결정 단계(rate-determining step, RDS)로 작용함을 확인할 수 있다. 이는 무흡착 Co_3O_4 (110) 표면에서 O^* 중간체가 상대적으로 강하게 결합되어 있어, 후속 OOH^* 형성이 열역학적으로 불리함을 의미한다.

Fig. 5(b)는 Cl가 Co_3O_4 (110) 표면에 흡착된 경우의 OER 자유에너지 변화를 나타낸다. Cl의 흡착 이후 OH^* 형성 단계에서 요구되는 자유에너지가 무흡착 표면에 비해 증가하였으며, 이는 Cl가 표면 코발트 활성점의 전자구조를 변화시켜 산소 중간체의 결합 특성을 약화시켰음을 시사한다. 무흡착 Co_3O_4 (110) 표면과 마찬가지로 O에서 OOH^* 로의 전환 단계가 여전히 주요 속도 결정 단계로 유지되었으나, Cl의 흡착으로 인해 OOH^* 형성이 더욱 불리해져 전체 반응을

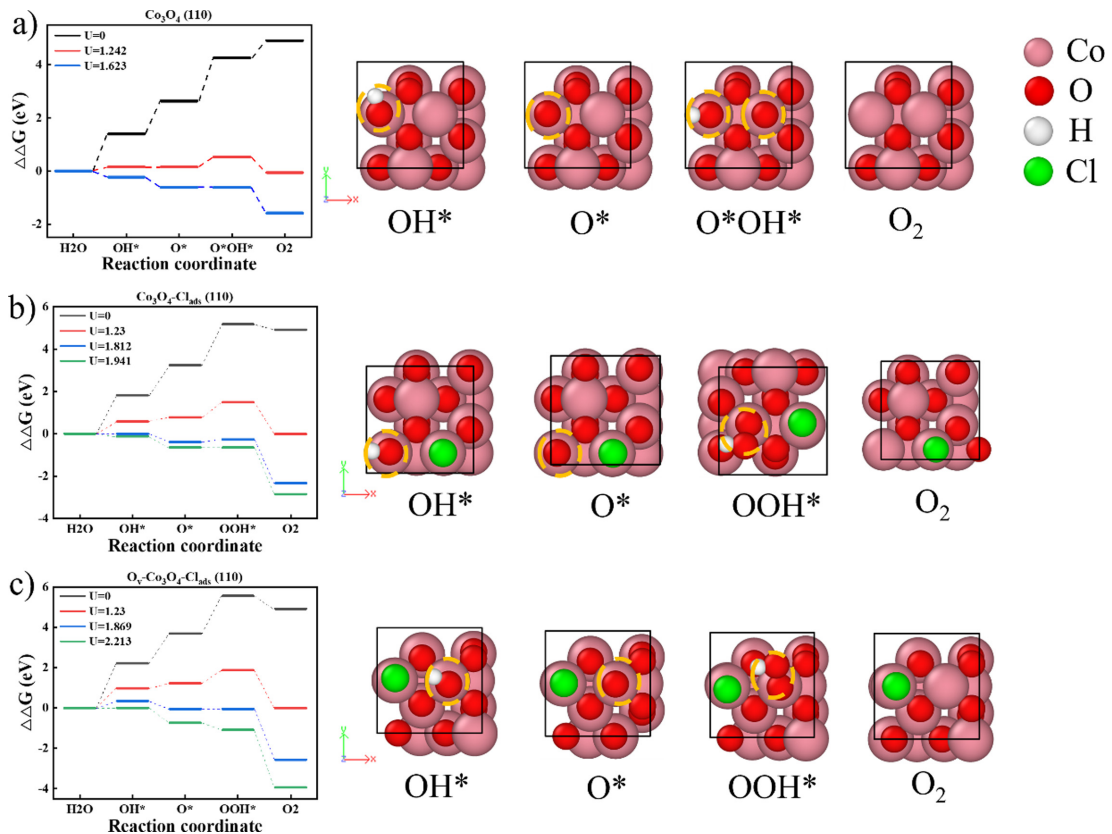


Fig. 5. Free energy diagrams of the oxygen evolution reaction (OER) on Co_3O_4 (110) surfaces. (a) Bare Co_3O_4 (110) surface, (b) Cl-adsorbed Co_3O_4 (110) surface, and (c) Cl-adsorbed $\text{O}_v\text{-Co}_3\text{O}_4$ (110) surface.

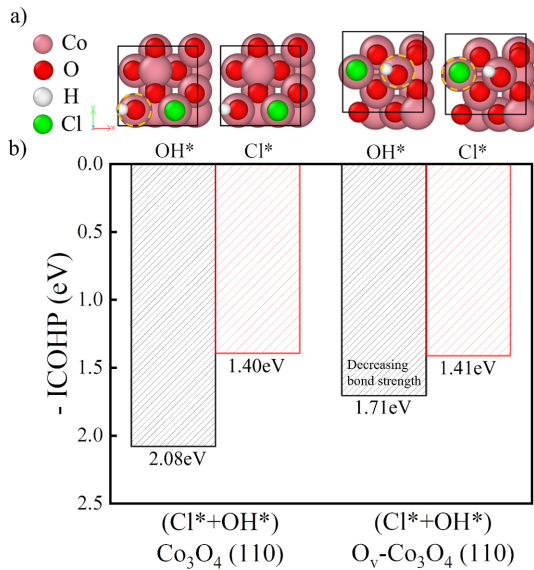


Fig. 6. (a) Optimized adsorption configurations of OH* and Cl* on the O-vacancy-containing Co₃O₄ (110) surface. (b) Calculated -ICOHP values for Co-OH and Co-Cl bonds on O_v-Co₃O₄ (110) surfaces, showing the modulation of bond strength upon co-adsorption of Cl* and OH*.

구동하기 위해 더 높은 과전위가 요구됨을 확인하였다. 그 결과, 모든 반응 단계가 열역학적으로 하강하는 전위는 무흡착 표면보다 증가한 1.941 V로 나타났다.

Fig. 5(c)는 Cl 흡착과 함께 산소 결함이 도입된 Co₃O₄ (110) 표면에서의 OER 자유에너지 도표를 나타낸다. 산소 결함이 존재하는 경우, Cl가 흡착된 Co₃O₄ 표면에서 OER 중간체들의 상대적인 자유에너지 분포가 변화함을 확인할 수 있다. 특히 산소 결함이 도입된 표면에서는 초기 OH* 형성 단계에서 요구되는 자유에너지가 산소 결함이 없는 표면 모델에 비해 크게 증가하였으며, 이에 따라 속도 결정 단계가 기존의 O*에서 OOH*로의 반응 단계에서 초기 OH* 형성 단계로 변화하였다. 이는 산소 결함이 존재하는 조건에서 OH* 흡착이 상대적으로 불리해짐을 의미하며, OER을 구동하기 위해 더 높은 과전위가 필요함을 보여준다. 실제로 모든 반응 단계가 열역학적으로 하강하는 전위는 Cl만 흡착된 표면보다 더 높은 2.213 V로 나타났다.

이러한 결과는 Cl가 흡착된 산소 결함 Co₃O₄ (110) 표면에서 OER 반응 경로와 속도 결정 단계가 근본적으로 변화함을 의미한다. 일반적으로 Co₃O₄ 기반 촉매에서는 산소 결함 도입을 통해 OOH* 형성이 용이해지며 OER 활성이 향상되는 것으로 알려져 있

으나, 본 연구 결과에 따르면 Cl가 공존하는 조건에서는 산소 결함이 오히려 OER 반응을 저해하는 요인으로 작용함을 확인할 수 있다. 이는 염화물 환경에서 코발트 산화물 촉매의 활성 변화가 단순한 Cl 흡착 효과뿐만 아니라, 표면 결함 구조와의 상호작용에 의해 결정됨을 시사한다.

Fig. 6은 Co₃O₄ (110) 표면과 산소 결함이 도입된 O_v-Co₃O₄ (110) 표면에서 OH* 및 Cl의 흡착 거동과 결합 특성을 비교 분석한 결과를 나타낸다. Fig. 6(a)는 각 표면에서 OH와 Cl가 Co 활성점에 흡착된 최적화 구조를 보여주며, 산소 결함 도입 전후에 따라 흡착종의 배위 환경과 국소 구조가 변화함을 시각적으로 확인할 수 있다. 특히 O_v-Co₃O₄ (110) 표면에서는 산소 결함 인근의 Co 사이트가 보다 노출되며, 흡착종과의 상호작용이 강화된 구조적 특징을 보인다. Fig. 6 (b)는 COHP 분석을 기반으로 계산된 Co-OH 및 Co-Cl 결합의 -ICOHP 값을 제시하며, 이는 결합 세기의 지표로 사용된다. 산소 결함이 없는 Co₃O₄ (110) 표면에서는 Co-OH 결합 세기가 결함이 존재할 때보다 상대적으로 강하게 나타나며, 이로 인해 OER 반응에서 *O에서 *OOH 반응 단계가 속도 결정 단계로 작용하는 기존 반응 경로가 유지된다. 반면, 산소 결함이 도입된 O_v-Co₃O₄ (110) 표면에서는 Co-OH 결합의 -ICOHP 값이 감소하여 Co-OH 결합이 약화됨을 확인할 수 있다. 이러한 결합 특성의 변화는 OER 반응 메커니즘에도 직접적인 영향을 미친다. O_v-Co₃O₄ (110) 표면에서는 OH* 형성이 상대적으로 어려워지며, 이에 따라 OER의 속도결정단계가 기존의 O*에서 OOH* 반응단계에서 OH 형성 단계로 전이된다. 즉, 산소 결함의 도입은 단순히 흡착 에너지의 변화를 넘어, Co 활성점의 전자구조와 결합 특성을 조절함으로써 OER 반응 경로 자체를 변화시키는 역할을 수행한다. 본 결과는 산소 결함이 Co₃O₄ (110) 표면의 활성점을 재구성하고, Co-흡착종 간 결합 세기를 조절함으로써 OER의 속도결정단계를 전환시킬 수 있음을 보여준다. 이는 산소 결함 공학을 통해 OER 촉매의 반응 메커니즘을 제어할 수 있는 중요한 설계 지침을 제공한다.

4. 결 론

본 연구에서는 제일원리 전산모사(DFT)를 이용하여 Co₃O₄ 촉매 표면에서 염소 이온(Cl⁻) 흡착과 산소 결함(O_v) 도입이 산소생성반응(OER)에 미치는 영향을 체계적으로 분석하였다. 역스피넬 구조를 갖는 Co₃O₄를 기반으로 산소 결함을 포함한 Co₃O₄ 모델을 정의하였으며, 머신러닝 포텐셜과 Monte Carlo 샘플링을 결합한

접근법을 통해 열역학적으로 안정한 결합 배열을 도출한 뒤, 이를 DFT 계산을 통해 모델을 확립하였다.

Co₃O₄ (110) 표면에서의 흡착 특성 분석 결과, 산소 결합이 없는 표면에서는 Cl가 OH에 비해 상대적으로 안정한 흡착 에너지를 가지는 반면, 산소 결합이 도입된 경우에는 OH와 Cl의 상대적인 흡착 특성이 변화함을 확인하였다. 이는 Cl의 존재 유무에 따라 OER 활성점의 흡착 환경이 표면 결합 구조에 따라 민감하게 달라질 수 있음을 나타낸다. 자유에너지 분석 결과, 무흡착 Co₃O₄ (110) 표면에서는 O*에서 OOH*로의 반응 단계가 속도 결정 단계로 작용하였으며, Cl가 흡착된 표면에서도 동일한 단계가 주요 속도 제한 단계로 유지되었으나, OOH* 형성에 더 높은 과전위가 요구되었다. 반면, Cl가 흡착된 산소 결합 표면에서는 초기 OH* 형성 단계에서 요구되는 자유에너지가 증가함에 따라 속도 결정 단계가 OH* 형성 단계로 전이되었고, 그 결과 전체 OER 반응을 구동하기 위해 더 높은 과전위가 필요함을 확인하였다.

전자구조 계산을 통해 Cl가 흡착된 산소 결합 모델에서는 결합이 없는 모델에 비해 OH 결합 강도가 약화됨을 확인하였으며, 이는 Cl 흡착 조건에서 속도 결정 단계가 OH* 형성 단계로 변화하는 현상을 뒷받침한다. 일반적으로 Co₃O₄ 기반 촉매에서는 산소 결합 도입에 따라 OOH* 형성이 용이해지고 OER 활성이 향상되는 것으로 알려져 있으나, 본 연구 결과는 Cl가 공존하는 조건에서는 이러한 결합 효과가 동일하게 유지되지 않음을 보여준다. 즉, 염화물 환경에서는 산소 결합과 Cl의 상호작용이 OER 반응 경로와 속도 결정 단계를 변화시키며, 결과적으로 반응 활성을 저해할 수 있음을 확인하였다.

본 연구는 염화물 환경에서 Co₃O₄ 촉매의 OER 특성이 Cl 흡착과 산소 결합의 결합 효과에 의해 크게 달라질 수 있음을 제일원리 계산을 통해 규명하였으며, 해수 기반 수전해 조건에서 비귀금속 산화물 촉매의 결합 설계가 신중하게 고려되어야 함을 시사한다. 본 연구에서는 Cl가 흡착된 이상적인 표면 상태를 중심으로 분석을 수행하였으나, 실제 전해질 환경에서의 OER 거동을 보다 정확히 반영하기 위해서는 용액 내 Cl의 동적 거동과 용매 효과를 고려한 추가적인 계산 연구가 필요하다. 이러한 후속 연구는 염화물 환경에서의 OER 메커니즘을 보다 현실적으로 이해하는 데 중요한 기초를 제공할 수 있을 것이다.

Acknowledgments

This work was supported by a Research Grant of Pukyong National University (2024) (202404510001)

References

1. Md. T. Islam, S. A. Shahir, T. M. I. Uddin, and A. Z. A. Saifullah, Current energy scenario and future prospect of renewable energy in Bangladesh, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **39**, 1074–88 (2014).
2. Climate change 2023: synthesis report, contribution of working groups I, II and III to the sixth assessment report of the IPCC, IPCC, Geneva, Switzerland, (2023).
3. State of the global climate 2024, WMO-No. 1350, World Meteorological Organization (WMO), Geneva, Switzerland, (2025).
4. International Energy Agency (IEA), Net zero by 2050: A roadmap for the global energy sector, IEA, Paris, France, (2021).
5. Global hydrogen trade to meet the 1.5 °C climate goal, IRENA, Abu Dhabi, UAE, (2022).
6. P. M. Ababao and I. Oh, Recent advances in catalyst materials for PEM Water electrolysis, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **26**(2), 19–34 (2023).
7. J. J. Bofill, P. M. Ababao, J.-W. Lee, S.-T. Hong, and I. Oh, Optimization of Ir/Au nanoclusters as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in water electrolysis, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **27**(4), 169–76 (2024).
8. J. Kim and K. Lee, Research trend in electrocatalysts for anion exchange membrane water electrolysis, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **25**(2), 69–80 (2022).
9. H.-S. Yoon, W. S. Jung, and M.-H. Choe, Recent advances in studies of the activity of non-precious metal catalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **23**(4), 90–96 (2020).
10. S. Dresch, F. Dionigi, M. Klingenhof, and P. Strasser, Direct electrolytic splitting of seawater: opportunities and challenges, *ACS Energy Lett.*, **4**(4), 933–942 (2019).
11. K. Z. Bekmyrza, K. A. Kuterbekov, A. M. Kabyshev, A. A. Baratova, M. M. Kubenova, N. Aidarbekov, and F. Atamurotov, Suppressing chlorine evolution for durable, selective hydrogen generation from brackish seawater, *Electrochim. Acta*, **547**, 147867 (2026).
12. H. Ha, K. Jin, S. Park, K.-G. Lee, K. H. Cho, H. Seo, H.-Y. Ahn, Y. H. Lee, and K. T. Nam, Highly selective active chlorine generation electrocatalyzed by Co₃O₄ nanoparticles: mechanistic investigation through in situ electrokinetic and spectroscopic analyses, *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**(6), 1226–1233 (2019).
13. S. Zaman, L. Huang, A. I. Douka, H. Yang, B. You, and B. Y. Xia, Oxygen reduction electrocatalysts toward practical fuel cells: progress and perspectives, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **133**(33), 17976–17996 (2021).
14. J. Jung, S. Ju, P.-H. Kim, D. Hong, W. Jeong, J. Lee, S. Han, and S. Kang, Electrochemical degradation of Pt₃Co nanoparticles investigated by off-lattice kinetic monte carlo simulations with machine-learned potentials, *ACS Catal.*, **13**(24), 16078–16087 (2023).
15. A. Iwan, M. Malinowski, and G. Pasciak, Polymer fuel

- cell components modified by graphene: electrodes, electrolytes and bipolar plates, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **49**, 954–967 (2015).
16. W. Wang, J. Qu, P. S. B. Julião, and Z. Shao, Recent advances in the development of anode materials for solid oxide fuel cells utilizing liquid oxygenated hydrocarbon fuels: a mini review, *Energy Technol.*, **7**(1), 33–44 (2019).
 17. H. Zhang, P. Shi, X. Ma, C. Ma, S. Han, C. He, H. Wu, L. Zhu, B. Zhang, Y. Lu, W. Cao, H. Yin, X. Meng, J. Xia, J. Zhang, A.-L. Wang, and Q. Lu, Construction of ordered atomic donor-acceptor architectures in bcc IrGa intermetallic compounds toward highly electroactive and stable overall water splitting, *Adv. Energy Mater.*, **13**(1), 2202703 (2022).
 18. L. Rößner and M. Armbrüster, Electrochemical energy conversion on intermetallic compounds: a review, *ACS Catal.*, **9**(3), 2018–2062 (2019).
 19. J. Park, W. S. Jung, and M. J. Shin, Recent research on transition metal dichalcogenide CoSe₂ catalysts for hydrogen evolution and oxygen evolution reactions in alkaline water electrolysis, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **28**(2), 31–38 (2025).
 20. C. Hu, L. Zhang, and J. Gong, Recent progress made in the mechanism comprehension and design of electrocatalysts for alkaline water splitting, *Energy Environ. Science*, **12**(9), 2620–2645 (2019).
 21. Y. Matsumoto and E. Sato, Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction, *Mater. Chem. Phys.*, **14**(5), 397–426 (1986).
 22. C. C. Pavel, F. Cecconi, C. Emiliani, S. Santuccioli, A. Scaffidi, S. Catanorchi, and M. Comotti, Highly efficient platinum group metal free based membrane-electrode assembly for anion exchange membrane water electrolysis, *Angew. Chem. Inter. Edit.*, **53**(5), 1378–1381 (2014).
 23. J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries, *Nat. Chem.*, **3**(7), 546–550 (2011).
 24. I. C. Man, H.-Y. Su, F. C. Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces, *ChemCatChem*, **3**(7), 1159–1165 (2011).
 25. J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, and H. Jónsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *J. Phys. Chem. B*, **108**(46), 17886–17892 (2004).
 26. J. Rossmeisl, A. Logadottir, and J. K. Nørskov, Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces, *Chem. Phys.*, **319**(1–3), 178–84 (2005).
 27. J. Rossmeisl, Z.-W. Qu, H. Zhu, G.-J. Kroes, and J. K. Nørskov, Electrolysis of water on oxide surfaces, *J. Electroanal. Chem.*, **607**(1–2), 83–89 (2007).
 28. P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **50**(24), 17953 (1994).
 29. J. Hafner, Ab-initio simulations of materials using VASP: density-functional theory and beyond, *J. Comput. Chem.*, **29**(13), 2044–2078 (2008).
 30. G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **54**(16), 11169–11186 (1996).
 31. B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Phys. Rev. B*, **59**(11), 7413–7421 (1999).
 32. G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, **59**(3), 1758–1775 (1999).
 33. P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, **49**(23), 16223–16233 (1994).
 34. M. Methfessel and A. T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B*, **40**(6), 3616–3621 (1989).
 35. C. Franchini, R. Podloucky, J. Paier, M. Marsman, and G. Kresse, Ground-state properties of multivalent manganese oxides: density functional and hybrid density functional calculations, *Phys. Rev. B*, **75**(19), 195128 (2007).
 36. L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA + U framework, *Phys. Rev. B*, **73**(19), 195107 (2006).
 37. X.-L. Xu, Z.-H. Chen, Y. Li, W.-K. Chen, and J.-Q. Li, Bulk and surface properties of spinel Co₃O₄ by density functional calculations, *Surf. Sci.*, **603**(4), 653–658 (2009).
 38. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(18), 3865 (1996).
 39. A. Khorshidi and A. A. Peterson, Amp: A modular approach to machine learning in atomistic simulations, *Comput. Phys. Commun.*, **207**, 310–324 (2016).
 40. W. K. Hastings, Monte carlo sampling methods using Markov chains and their applications, *Biometrika*, **57**(1), 97–109 (1970).
 41. A. Cunha Jr., R. Nasser, R. Sampaio, and H. Lopes, Uncertainty quantification through the Monte Carlo method in a cloud computing setting, *Comput. Phys. Commun.*, **185**(5), 1355–1363 (2014).
 42. M. N. Rosenbluth and A. W. Rosenbluth, Monte Carlo calculation of the average extension of molecular chains, *J. Chem. Phys.*, **23**(2), 356–359 (1955).
 43. V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, Crystal orbital hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets, *J. Phys. Chem. A*, **115**(21), 5461–5466 (2011).
 44. R. Dronskowski and P. E. Blochl, Crystal orbital hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of

- chemical bonding in solids based on density-functional calculations, *J. Phys. Chem.*, **97**(33), 8617–8624 (1993).
45. J.-H. Ham and J.-S. Park, Machine learning for anion exchange membranes: a review of Data standards, representations, explainability, and inverse design, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **28**(4), 111–119 (2025).
46. Y. S. Park, J. Yang, J. Lee, M. J. Jang, J. Jeong, W.-S. Choi, Y. Kim, Y. Yin, M. H. Seo, Z. Chen, and S. M. Choi, Superior performance of anion exchange membrane water electrolyzer: ensemble of producing oxygen vacancies and controlling mass transfer resistance, *Appl. Catal. B Environ.*, **278**, 119276 (2020).
47. J. Woo, J. M. Lee, and M. Seo, Investigating adsorption ion characteristics on cobalt oxides catalyst in electrolysis of waste alkaline solutions using ab-initio study, *KSSEE*, **56**(6), 427–36 (2023).
48. S. S. Han and H. M. Lee, Adsorption properties of hydrogen on (10,0) single-walled carbon nanotube through density functional theory, *Carbon*, **42**(11), 2169–2177 (2004).