

LCAO basis DFT 계산을 통한 전이금속 치환에 따른 MoS2 layer의 수소 흡착에너지 의존성 연구

강성모
 서울대학교 물리천문학부, 서울특별시 관악구 관악로 1
 darksight@snu.ac.kr

제일원리 전자구조 계산을 통하여 현재 활발하게 연구가 진행되고 있는 MoS2 layer에 다양한 전이금속 물질을 치환하여 수소 흡착에너지를 구해보고, 수소 발생 촉매로서 적합한 구조를 구해 보았다. 또한 계산된 density of state의 형태를 분석하여 수소발생반응의 가능성을 알아보았다. 계산 결과, MoS2 layer의 경우 ground states에서 약 2.53eV의 흡착에너지를 가졌고, Ge과 Ir을 치환한 구조에 경우에 대해서는 각각 0.02eV와 -0.12eV로 계산되었다.

INTRODUCTION

최근 수소저장 연구와 관련하여, 촉매를 이용한 수소 발생 연구가 활발하게 진행중이다. 그 가운데 에너지 효율성과 가격 등 여러가지 측면에서 현재 사용되고 있는 귀금속 촉매를 대체할 물질로 MoS2 layer가 많이 연구되고 있다. 촉매의 수소 발생효율은 수소 흡착에너지와 관련성이 있는데, 현재까지의 연구 결과를 보면 MoS2 layer 자체는 높은 energy barrier를 가지지만, S vacancies가 존재하고 약 15%의 strain을 가한 구조에서는 energy barrier가 거의 사라진다는 보고가 있었다 [1]. 이와 유사하게, 이번 연구에서는 Mo 대신 여러 전이금속 물질을 치환해본후, DFT 계산을 통해 수소 흡착에너지가 어떻게 변하는지 알아보고, 이와 관련하여 수소발생촉매효율이 높은 구조를 찾아보고자 한다.

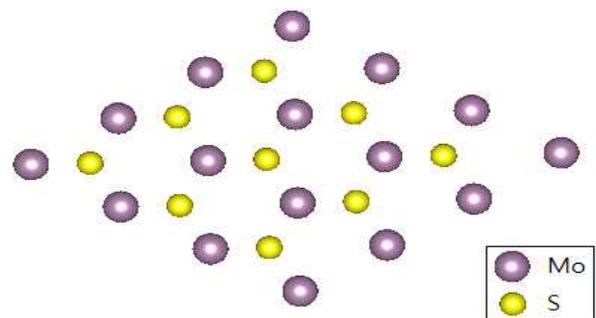


Fig 1. MoS2 layer 구조(top view)

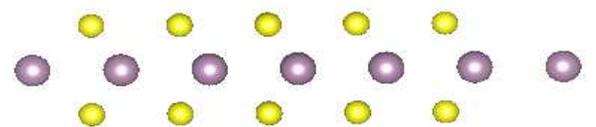


Fig 2. MoS2 layer 구조(side view)

COMPUTATIONAL DETAIL

에디슨 내부 시뮬레이션 프로그램인 siesta와 동일한 LCAO basis를 기반으로 하는 openmx프로그램을 이용하여 계산을 수행하였다. Exchange-correlation function은 GGA-PBE를 사용했고, Ngrid는 112 112 245 (Energy cutoff 500 Ry에 해당), Kgrid는 5 5 1, scf.criterion은 1.0e-7 Hartree, force.criterion은 1.0e-4 Hartree를 각각 사용했다. 이외에 각 atom별 orbital basis 와 radial cutoff에 대한 정보는 <http://www.openmx-square.org/> [2] 을 참고했으며, 물질 구조의 초기값은 <http://icsd.kisti.re.kr/first.jsp/> [3] 를 참고하였다.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig 1과 2는 MoS2 layer의 2차원 구조 (수렴된 계산 결과) 이고, Fig 3은 MoS2 layer의 에너지 곡선이다. x축은 supercell lattice constant a(Å)이고 y축은 에너지(Hartree) 이다. 에너지 곡선을 통해, a=9.51 Å 일때 ground state임을 알 수 있었다.

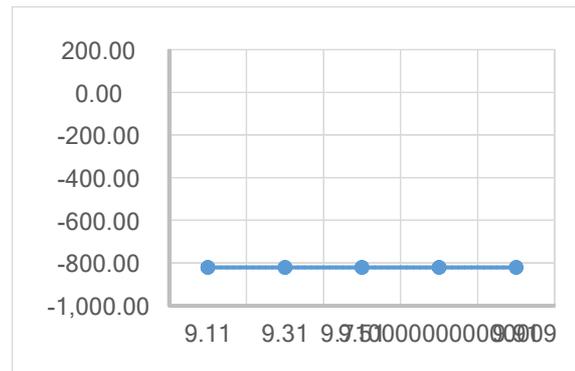


Fig 3. MoS2 layer의 에너지 곡선

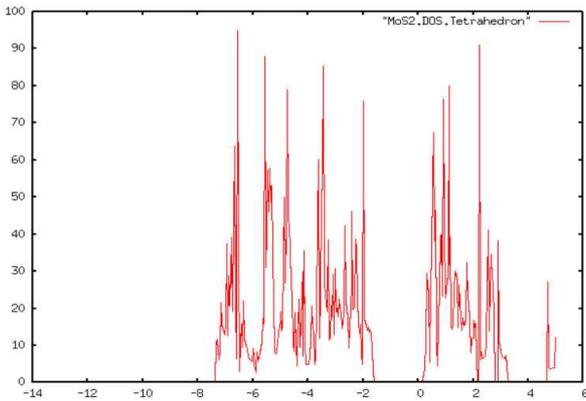


Fig 4. MoS2 layer의 density of state

Fig 4는 MoS2 layer의 DOS(density of state)인데, 그림을 보면 약 2eV정도의 gap이 있는 insulator을 알 수 있다. 이후에 전이금속 물질을 치환한 구조의 DOS와 비교해 보도록 하겠다.

물질명	수소흡착에너지 (eV)
MoS2	2.53411
MoZrS2	0.572448
MoHfS2	0.586048
MoPdS2	-0.3548
MoPtS2	-0.82101
MoGeS2	0.020016
MoIrS2	-0.12115

Table 1. 전이금속 물질이 치환된 MoS2 layer의 수소흡착에너지

흡착에너지의 정의는 다음과 같다.

$$G_{ad} = E(*+H) - E(*) - \frac{1}{2} E(H_2) - T\Delta S + \Delta ZPE$$

$E(*+H)$, $E(*)$, $E(H_2)$ 는 각각 수소가 흡착된 촉매 물질의 total energy, 수소가 흡착되지 않은 촉매 물질의 total energy, 수소가스의 total energy이다. $T\Delta S$ 는 엔트로피의 깁스프리에너지 기여도이며 ΔZPE 는 zero point energy 이다. $T\Delta S$ 와 ΔZPE 의 값은 각각 -0.203 eV, 0.01 eV로 주어져 있다.

위에서 설명한 구조와 흡착에너지의 정의를 가지고 MoS2 layer의 수소 흡착에너지를 계산 해본 결과 약 2.53 eV이었다. (Table 1)

다음으로 전이금속 물질들 가운데 Zr, Hf, Pd, Pt, Ge, Ir을 MoS2 layer구조에서 Mo site에 치환하여 계산을 수행하였다. 3x3x1 supercell에 존재하는 총 9개의 Mo 가운데 2개의 Mo 자리에 치환원자를 넣고 계산을 수행하였다. 전이금속을 치환한 구조의 ground state는 a=9.71 Å로 얻어졌

고, 이는 순수한 MoS2 layer보다 약간 커진 구조이다. 전이금속이 치환된 MoS2 layer 물질의 수소흡착에너지는 Table 1에 정리되어 있으며, 그 가운데 Ge과 Ir을 치환한 구조가 가장 좋은 수소흡착에너지를 보여주었다. Ge과 Ir을 치환하고 흡착시킨 MoXS2 layer(X = Ge, Ir)구조는 다음과 같다. (Fig 5 ~ Fig 8)

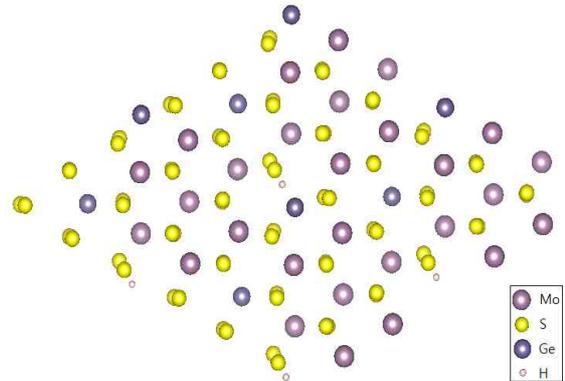


Fig 5. MoGeS2 layer 구조(top view)

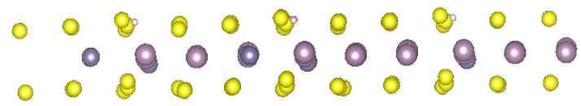


Fig 6. MoGeS2 layer 구조(side view)

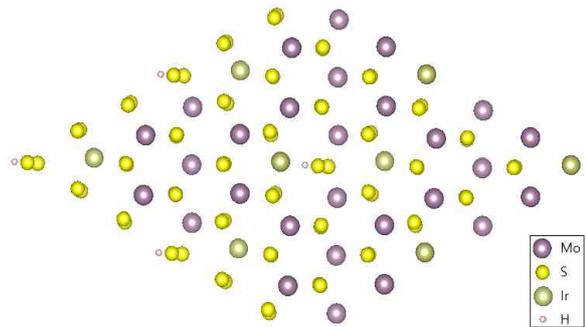


Fig 7. MoIrS2 layer 구조(top view)

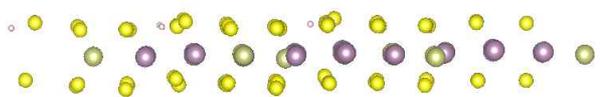


Fig 8. MoIrS2 layer 구조(side view)

얻어진 구조로부터, 전이금속 물질이 치환된 원자(Ge, Ir) 위에 있는 S 부근에 수소가 놓여 있음을 알 수 있었다.

Fig 9부터 12까지는 MoXS2 layer (X = Ge, Ir) 구조와 그 물질에 수소를 흡착시킨 구조의 density of state를 각각 나타낸 것이다.

제 5 회 첨단 사이언스 교육 허브 개발(EDISON) 경진대회

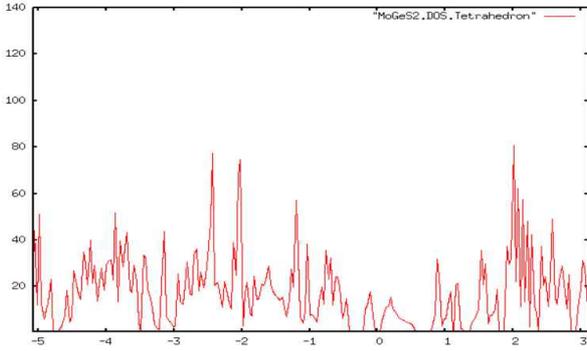


Fig 9. MoGeS2 layer 의 density of state

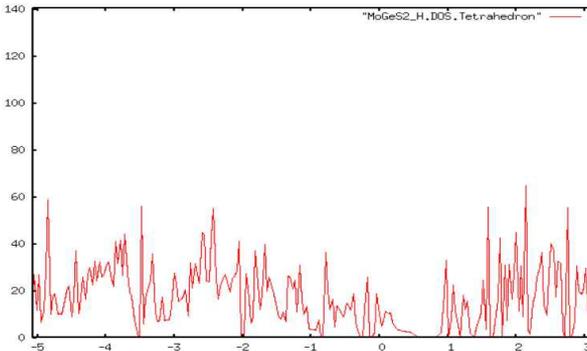


Fig 10. MoGeS2 layer 에 수소가 흡착된 구조의 density of state

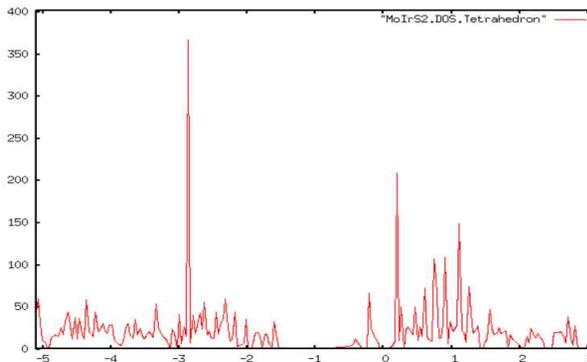


Fig 11. MoIrS2 layer 의 density of state

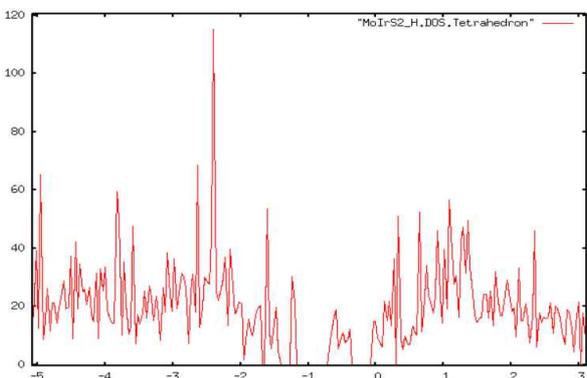


Fig 12. MoIrS2 layer 에 수소가 흡착된 구조의 density of state

Fig 9 와 Fig 12 를 보면, Fermi level 근처에 2eV 가량의 gap 이 있었던 순수한 MoS2 layer 의 DOS 의 경우와는 다르게 두 경우 모두 Fermi level 근처에 state 가 걸쳐있음을 알 수 있다.

수소가 물질에 흡착되기 위해서는 위에서 정의한 흡착에너지 값이 음수 값을 갖거나 매우 작은 값을 가져야 한다. 즉, 수소가 흡착된 구조가 그렇지 않은 구조보다 에너지적으로 더 안정해야 한다. 또한, 물질이 수소발생 촉매로서 작용하기 위해서는 흡착된 수소 원자를 물질로부터 분리하기 쉬워야하므로 흡착에너지의 절대값이 매우 작은 값이어야 할 것이다. 미시적으로 보면, 수소가 물질에 흡착되기 위해서는 우선 물질의 state 가 Fermi level 부근에 존재해야 하고, gap이 크지 않아야 할 것이다. 즉, 작은 에너지로도 전자가 excite 되어 수소와의 결합을 형성할 수 있어야 한다. 이때, 촉매물질과 흡착된 수소와의 결합이 충분히 약하여 촉매물질로부터 흡착된 수소가 분리되기 쉬워야 할 것이다. 위에서 구한 density of state 그림을 보면, Ge와 Ir을 치환한 구조의 state 는 각각 sharp한 모양으로 Fermi level에 걸쳐있고, 따라서 수소가 물질에 흡착되고 다시 물질로부터 분리되는 반응이 일어날 수 있는 환경이 될 수 있다고 생각할 수 있다.

CONCLUSION

지금까지 LCAO basis DFT 계산을 통해 여러 전이금속 물질이 치환된 MoS2 layer의 수소 흡착에너지에 관해 알아보았다. 수소가 흡착된 구조로부터, 수소는 치환된 원자(Ge, Ir) 주변의 S 원자 부근에 흡착될 수 있음을 확인했다. 또한 흡착에너지 계산을 통해 여러 물질들 가운데 MoS2 layer 에 Ge과 Ir이 각각 치환된 구조가 가장 좋은 수소 흡착에너지 값을 나타냄을 알 수 있었다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (2012M3C1A6035302)

REFERENCES(또는 참고문헌)

- [1] Koh, Eugene Wai Keong, et al. "Hydrogen adsorption on and diffusion through MoS 2 monolayer: First-principles study." *International journal of hydrogen energy* 37.19 (2012): 14323-14328.
- [2] <http://www.openmx-square.org/>
- [3] <http://icsd.kisti.re.kr/first>