

수소 발생 반응 촉매 개발: 원소 치환을 통한 MoS₂ 표면 최적화

이경풍, 유동선
 서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동, 서울대학교), 공과대학 재료공학부
 E-mail: bread93@snu.ac.kr, will1792@snu.ac.kr

수소 발생 반응 촉매는 주로 백금(Pt)족 물질로 만들어져왔으나, 그 높은 가격과 희귀성으로 인해 이를 대체할 촉매의 개발이 요구되고 있다. 그중에서 주목받는 물질이 판상 MoS₂인데, 순물질로서의 MoS₂는 오직 모서리 부분만이 촉매로 기능하며 표면은 안정하여 촉매로서 기능을 하지 못한다는 한계가 있었다. 따라서 MoS₂의 표면도 촉매로 기능하여 보다 효율적인 촉매가 될 수 있도록, 자연계에 비교적 풍부한 원소들로 Mo 원자를 치환해 보고 평면 스트레인을 줌으로써 표면이 촉매로 기능할 수 있는 조건을 밀도 범함수 이론에 근거해 계산해 보았다. 그 결과, Ge로 치환되고 -10% 스트레인이 걸린 MoS₂의 표면이 촉매로 기능할 수 있는 조건을 만족시켰다. 한편 Ge로 치환된 샘플에 수소를 흡착시켰을 때, 치환된 원자와 수소 원자가 반발력을 나타내는 듯한 현상이 관찰되었다.

Figure 2. J. Greeley의 연구 중에서. (위) 서로 다른 금속의 표면에서 실험적으로 측정된 교환 전류와 수소 흡착 에너지 데이터 포인트와 (아래) 역학적 모델로 계산된 화산 모양의 그래프 [6].

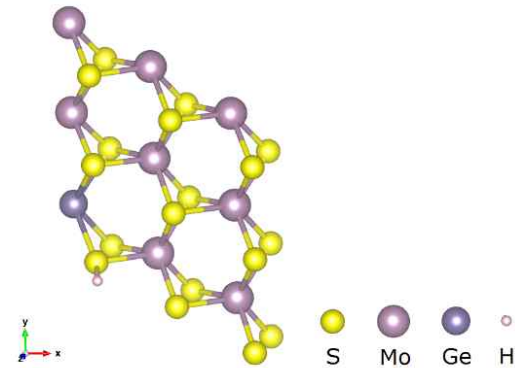


Figure 1. Ge 원자로 도핑된 MoS₂에 수소원자를 흡착시킨 완화 전 슈퍼셀의 구조. 비스듬한 시각.

INTRODUCTION

에너지원으로써 수소의 지위는 상승 중이다. 그 이유는 화석연료와 비교했을 때의 장점들 때문이다. 화석연료는 연소시 이산화탄소와 같은 공해물질을 배출하는 반면 수소는 연소시 수증기만을 배출하므로, 수소는 친환경적인 에너지원이라 할 수 있다. 또한 화석연료가 언젠가 고갈될 수 있다는 한계를 가진데 비해, 수소는 태양력 등의 발전으로 얻어진 전기로 물분해하여 얻을 수 있으므로 양이 무한하며 지속가능한 에너지원이라 할 수 있다[1].

수소는 주로 물분해를 통해 얻어지는데, 이때 수소 발생 반응의 에너지 장벽을 낮추기 위해서 촉매가 필요하다. 가장 효율적인 촉매는 백금(Pt)으로 만들어진 것이지만[2], 이것은 귀금속에 해당하는 원소이기 때문에 가격이 높고 희귀해서 이를 대체할 풍부하고 저렴한 물질로 이루어진 촉매의 필요성이 높아지고 있다[3].

이러한 조건을 충족시키는 물질 중에서 2H-MoS₂(이하 MoS₂)가 조명받고 있다[4][5]. MoS₂의 결정 구조는 흑연과 같이 층상 구조이기 때문에, 한 층만을 떼어내어 촉매로 사용할 수 있는 가능성이 있다. 하지만 이 물질은 모서리만 촉매로서 기능을 하는 것으로 알려져있으며, 평면은 화학적으로 안정하여 촉매로 기능하지 못한다는 단점이 있다[5]. 따라서 MoS₂가 효율적

인 수소 발생 촉매로 작용하기 위해서는 평면의 기여가 필수적이라 할 수 있다.

수소 발생 반응의 첫 스텝은 다음과 같다.

여기서 은 촉매 표면에 수소가 붙을 수 있는 자리를, 는 그곳에 붙어있는 수소 원자를 의미한다. 이때 자유 에너지의 변화, 즉 수소 흡착 에너지(는 다음과 같이 주어진다.

이때 는 각각 수소 원자가 흡착된 MoS₂ 시스템의 에너지, 순수한 MoS₂ 시스템의 에너지, 수소 가스의 에너지이다. 는 엔트로피의 자유에너지 기여도이며 는 제로 포인트 에너지이고, 그 값은 각각 -0.203eV, 0.01eV로 주어졌다[7]. 가 0에 가까울수록 이상적인 수소 발생 반응의 촉매가 된다는 연구 결과가 있다[4][6]. Figure 2에 이러한 경향이 화산 형태의 그래프로 나타나 있다. 따라서 표면 수소 흡착시 자유에너지 변화량이 -0.2eV에서 +0.2eV 사이가 되는 물질을 찾는 것을 목표로 한다.

이를 위해 MoS₂의 Mo 원소를 다른 원소로 도핑해보며 표면 수소 흡착 에너지가 달라지는지 제 1원리 계산을 해보았다. 이때 도펀트는 자연계에 풍부한 원소이어야 MoS₂의 장점인 풍부함과 저렴한 함을 그대로 유지할 수 있을 것이므로, Ge나 Hf같이 비교적 희귀하지 않은 원소로 도핑했다. 추가적으로 스트레인을 가해보고, 평면이 촉매로서 유리한 결과를 나타내는지 계산했다.

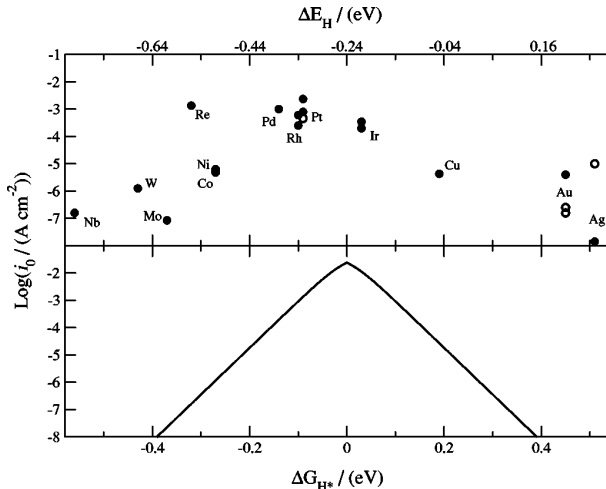
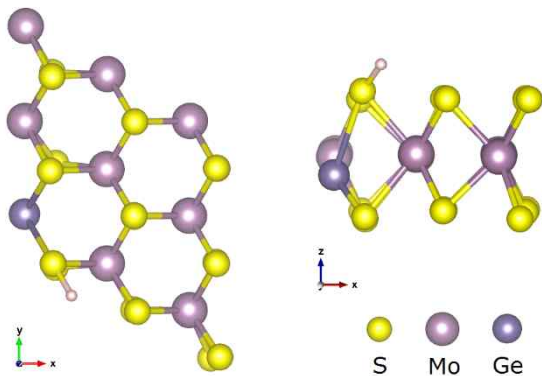


Figure 3. 각각의 원자로 치환된 MoS₂의 수소 흡착 에너지(0)와 샘플에 가해진 스트레인. (마름모) Ge로 도핑된 샘플, (원형) Hf로 도핑된 샘플, (검은 실선) ±0.2eV 범위

CALCULATION METHODS

이 계산에는 EDISON 사업 중앙센터에서 제공하며 SIESTA로 구현되어 있는 원자 궤도 함수 (Linear Combination of Atomic Orbital, LCAO) 기반 밀도 범함수 이론 (Density Functional Theory, DFT) 계산 소프트웨어인 LCAODFT-Lab 소프트웨어가 사용되었다[7].

LCAO-DFT를 통한 계산은 일반화된 기울기 근사법(Generalized Gradient Approximation, GW), 그 중에서도 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 알고리즘을 통해 이루어졌다[8]. 슈퍼셀의 격자를 완화할 때와 원자 위치를 완화할 때 모두 내장된 쥘레 기울기법(Conjugate Gradient, CG) 알고리즘을 이용했다. 사용된 기저(basis)는 split-valence scheme, double-zeta 기저이며, polarized orbital



이 사용되었다. k-point 샘플링은 Monkhorst-Pack 알고리즘으로[9], (6,6,1) 수준이 사용되었다. 전자의 온도는 300K로 고정되었다. 모든 계산에서 tolerance는 수준이며, 수렴할 때까지 충분한 스텝을 거쳤다.

구체적으로는, 계산에 사용된 도메인은 Mo원자 1개와 S원자 2개로 이루어진 단위정을 x, y 방향으로 각각 3배 한 슈퍼셀이다(figure 1). 먼저 MoS₂ 슈퍼셀에 z-축으로 충분한 공간을 주고, 셀 부피

를 고정하지 않은 채로 완화하여 평형 상태의 격자 상수를 구했다. 다음으로 원자를 치환했는데, 이때 충분히 넓은 상황이라는 가정 하에 앞에서 구해진 격자 상수를 대입하고 고정한 후 완화시켰다. 슈퍼셀의 크기를 a₁, a₂ 방향으로 각각 일정 비율만큼 변화시키는 방법을 통해, 2차원 등방성인 엔지니어링 스트레인을 가했다. 수소원자를 흡착시킬 때는 치환된 원자와 인접한 황 원자에 위치시켜서 치환된 원자의 효과가 잘 드러날 수 있도록 했다.

RESULTS AND DISCUSSION

먼저 (6,6,1) 수준의 k-point를 사용한 계산을 통해 순수한 MoS₂ 슈퍼셀의 격자 상수를 구했다. 결정된 격자 상수를 바탕으로 원자 치환, 스트레인 적용 여부에 따라 에너지를 계산했다(figure 3).

하나의 Mo원자가 Ge원자로 치환된 샘플의 평면은 모두 음의 흡착 에너지를 보였으며, 스트레인과 수소 흡착 에너지가 선형적인 비례 관계를 보였다. 특히 스트레인이 -10%일 때 흡착 에너지가 약 -0.145eV로, 수소 발생 반응 촉매로 쓰일 수 있는 가능성을 보였다.

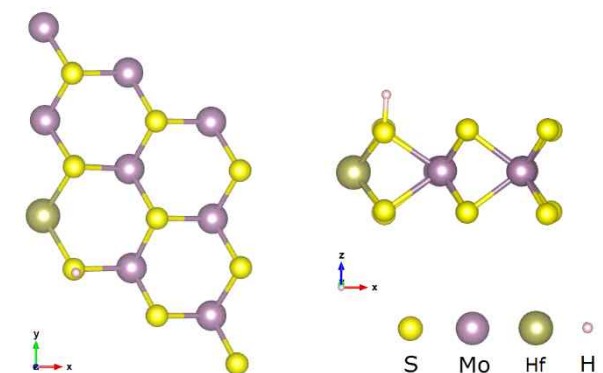
반면 Hf원자로 치환된 MoS₂의 수소 흡착 에너지는 모두 양수인 값을 보였으며, 스트레인과 수소 흡착 에너지가 선형적인 비례를 보이지 않는다는 점은 특이하다. 스트레인이 +10%일 때 흡착 에너지가 약 0.130eV로, 수소 발생 반응 촉매가 될 수 있는 조건 범위에 들었다.

Ge로 치환된 스트레인 -10% 샘플과 Hf로 치환된 스트레인 +10% 샘플이 각각 수소 흡착 에너지 -0.145eV, 0.130eV를 보였으므로, 수소 발생 반응 촉매로 쓰이기 위한 조건에 포함된다. 이 두

Figure 4. Ge로 치환 후 -10% 스트레인을 가한 슈퍼셀의 완화 후 원자 위치.

샘플 중에 수소 흡착 에너지의 절대값이 0에 더 가까운 것은 Hf로 도핑된 샘플이다.

한편, 각각의 원자로 치환된 슈퍼셀에 수소 원



자를 흡착시켰을 때 나타나는, 수소 원자와 치환된 원자의 위치가 서로 다른 모습을 보였다(figure 4, figure 5). Ge로 치환된 샘플은 마치 수소 원자와 Ge원자가 서로 척력을 일으키는 것처럼 거리가 멀어지는 모습이 나타난 반면(figure 4), Hf로 치환된 샘플은 Hf 원자가 거의 제 위치에 있으면

서 수소 원자가 샘플 평면에 수직하게 흡착되는 모습을 나타냈다(figure 5).

CONCLUSION

MoS₂의 평면을 수소 발생 반응 촉매로 사용할 수 있도록 Mo원소를 Ge 또는 Hf 원소로 치환해 보고 스트레인을 적용해 보았다. 그 결과 Ge로 치환된 -10% 스트레인 샘플과 Hf로 치환된 +10% 스트레인 샘플의 수소 흡착 에너지가 ±0.2eV 범위에 들어서 촉매로 사용될 수 있을 것임을 예상할 수 있었다. 어느 것이 더 효율적인 촉매가 될지는 현재로서는 장담하기 어렵다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2012-M3C1A6035302)

Figure 5. Hf로 치환 후 +10% 스트레인을 가한 슈퍼셀의 완화 후 원자 위치.

REFERENCES

- [1] T. Abbasi et al., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 3034 (2011).
- [2] J. Greeley et al., *Nature Materials* 5, 909 (2006).
- [3] M. G. Walter et al., *Chem. Rev.* 110, 6446 (2010).
- [4] B. Hinnemann et al., *J. Am. Chem. Soc.* 127, 5308 (2005).
- [5] T. F. Jaramillo et al., *Science* 317, 100 (2007).
- [6] J. K. Nørskov et al., *J. Electrochem. Soc.* 152 (3), J23 (2005).
- [7] <http://nano.edison.re.kr> (accessed February 19, 2016).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [9] H. J. Monkhorst et al., *Phys. Rev. B* 13, 12, 5188 (1976).