

밀도범함수이론(Density Functional Theory) 계산에 기반한 촉매설계 연구동향

고정현 · 송호성 · 김경학 · 한정우*

서울시립대학교 화학공학과

(*E-mail: jwhan@uos.ac.kr)

1. 서론

지난 수십 년 동안 과학과 공학적 현상의 이론적 설명은 커다란 발전을 이루어왔다. 오늘날의 컴퓨터 성능 및 알고리즘의 발전을 통해 실험값과 비교할만한 정도의 정확도로 특정 목적의 물성을 갖는 신소재의 신속한 설계가 가능해졌다. 이렇게 설계된 신소재는 새로운 화학공정과 중요한 기술적 진보에 중요한 역할을 할 수 있다. 재료의 구조와 물성 사이의 상관관계의 기초적 이해는 원하는 물성을 갖는 신소재를 설계하는데 중요한 열쇠이다. 계산재료과학적 방법은 이러한 재료의 구조의 기초가 되는 원자단위의 지식을 얻기 위한 강력한 도구가 될 수 있다.

다양한 계산재료과학적 기법 가운데 제일원리계산(first-principle calculations) 또는 *ab initio* 계산은 모델·파라미터의 피팅 또는 실험값 등의 사전지식 없이 Schrödinger 방정식 등과 같이 정립된 물리학 법칙으로부터 직접적으로 접근할 수 있다는 장점이 있다. 대부분의 화학반응과 공정은 최외각전자들의 상호작용에 기초한다. 최외각 전자의 상태를 알게 되면 화학결합에 관한 정보를 얻을 수 있게 되고 그로부터 물질의 구조와 성질을 예측할 수 있기 때문이다. 제일원리계산을 이용한 양자역학의 해법을 통해 파동함수와 시스템의 에너지를 얻을 수 있고, 그것을 이용하여 최외각 전자의 상태를 알 수 있게 된다. 이에 따라 물질의 구조와 성질이 파악되어 다양한 범위의 화학공학적 문제에 적용될 수 있는 기초적인 정보를 얻을 수 있다. 최근 제일원리계산의 한 방법으로 밀도범함수이론(Density Functional Theory, DFT)을 이용한 화학반응 및 신소재 설계에 관한 연구가 각광을 받고 있다.

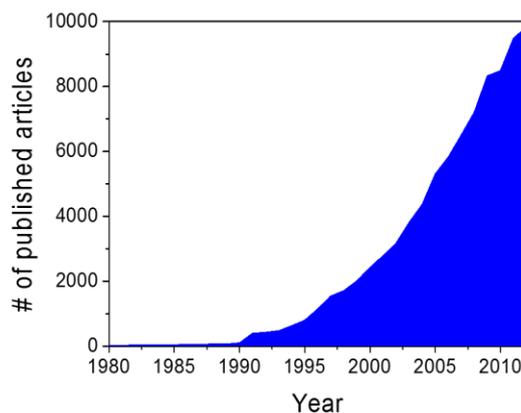


그림 1. 1980년부터 2012년 사이에 게재된 “density functional theory”라는 키워드를 가진 논문 수의 증가 곡선.

과거에는 DFT가 소수의 물리학자와 화학자들에 의해 사용되었던 특수한 기법이었으나, 현재에 이르러서는 화학공학, 재료공학, 화학, 물리학 등의 많은 분야의 연구자들이 일상적으로 사용하는 성공적인 도구로서 빠르게 성장해왔다. 그림 1에서 볼 수 있듯이, Web of Science에서 “density

functional theory”라는 키워드로 검색을 해보았을 때 1987년까지는 매년 50편이 안 되는 논문을 찾을 수 있었으나 점차 논문의 수가 급증하여 2012년 한 해에는 관련 논문이 거의 10,000개에 달함을 알 수 있다. 이와 같이 DFT에 기반한 첨단 계산재료과학적 방법은 공학적 문제를 해결하는데 핵심적인 역할을 담당할 수 있다.

이러한 형태의 계산재료 모델링 방법은 크게 두 가지 측면에서 새로운 연구를 위한 실험과학적 방법을 선도할 수 있다. 첫째, 밀도범함수이론을 비롯한 첨단 계산재료과학은 많은 시간과 자원을 필요로 하는 실험실에서의 작업을 줄이거나 촉진시킬 수 있다. 여태껏 실험적인 방법들의 커다란 성취와 진보에도 불구하고 좋은 물성을 갖는 신소재들은 대부분 상당한 실험적 시행착오의 결과물로서 발견되어 왔다. 엄청나게 많은 물질 가운데 계산재료과학을 통해 high-throughput screening을 실행하여 원하는 물성의 신소재 후보군을 신속하게 제시할 수 있다면, 실험적인 노력과 비용을 줄이고 연구의 효율을 매우 향상시킬 수 있을 것이다. 예를 들어, 스탠퍼드대 화학공학과와 Nørskov와 그의 연구팀은 체계적인 계산재료과학적 틀을 가지고 잠재적으로 수소발생반응(hydrogen evolution reaction)을 위한 촉매로 사용될 수 있는 736개의 순금속 또는 이종합금을 15개의 후보물질로 걸러냈다(그림 2). 이후 이 15개의 후보 촉매에 대한 추가적인 실험을 통해 그 중 Bi-Pt 합금촉매의 효율이 실제로 뛰어나다는 것을 성공적으로 입증하였다[1,2]. Bi-Pt 이종합금의 수소발생반응에 대한 뛰어난 촉매적 성질은 이전에는 알려지지 않았던 바, DFT를 이용한 계산재료과학적 안내가 없었더라면 이 새로운 촉매를 발견하는 데에는 더 많은 시간과 자원이 소비되었을 것이다.

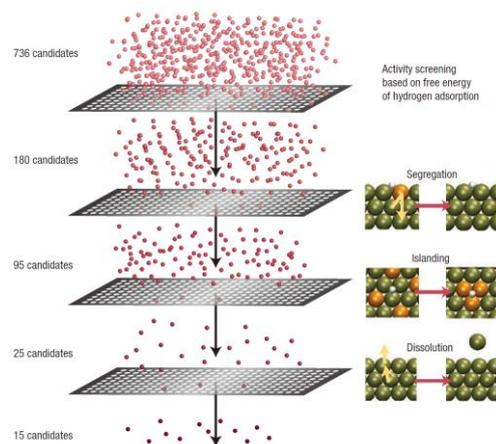


그림 2. 촉매선택절차: 이론적으로 설계된 activity, segregation, islanding, dissolution의 4가지 연속된 screener가 많은 수의 후보촉매를 거르는데 사용되었다[2].

둘째, 계산재료과학적 방법은 실험적으로 접근할 수 없는, 화학반응을 비롯한 여러 공학적 현상의 메커니즘을 밝혀냄으로써 실험적 방법만으로는 한계가 있는 정보를 보완하기 위해 활용될 수 있다. 그림 3(a)에서 볼 수 있듯이, 터프츠대 화학과 Sykes와 그의 연구팀은 저온 주사터널링현미경 (Scanning Tunneling Microscope, STM)을 통해 비키랄성인 butyl methyl sulfide 분자가 Au(111) 위에서 두 개의 enantiomers로서 두 개의 거울상의 바람개비 모양을 띠고 있음을 관찰하였다[3,4]. 본 연구진은 DFT 계산을 이용하여 열역학적으로 가장 안정하도록 최적화된 butyl methyl sulfide 분자의 흡착구조와 전자밀도지도를 통해 황 원자위에서 분자의 바깥쪽을 향하는 비공유전자쌍을 관찰하였다(그림 3(b)). 이는 표면 위에서 butyl methyl sulfide 분자의 테트라히드랄 구조를 입증하는

것으로, 표면으로의 흡착이 그 분자가 기체상일 때 존재하는 대칭면을 깨기 때문에 표면에 결합한 butyl methyl sulfide 분자가 키랄성을 가질 것이라는 실험 연구팀의 가설을 입증하였다[3].

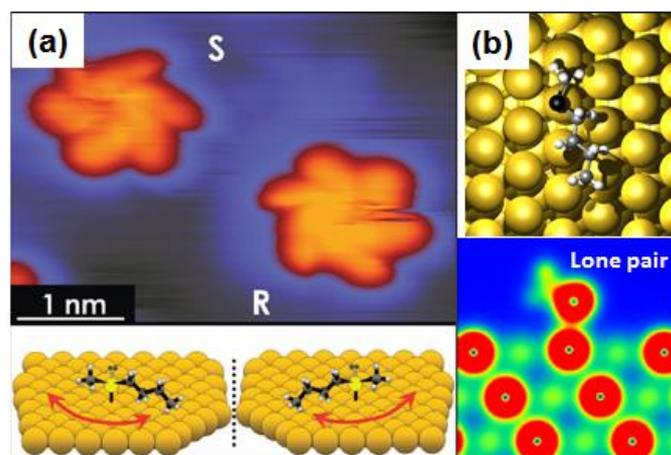


그림 3. (a) 주사터널링현미경 이미지로부터 반대의 키랄성을 갖는 두 개의 butyl methyl sulfide 분자 rotors. 아래 그림은 중심의 Au-S 결합에 대한 두 enantiomers의 흡착구조와 회전에 대한 모식도이다[3]. (b) 밀도범함수이론으로 계산된 Au(111) 위에서 흡착된 butyl methyl sulfide의 가장 안정한 최적화된 구조(위)와 그것의 전자밀도지도(아래). 비공유전자쌍의 위치가 원으로 표시되었다[3].

본 총설에서는 DFT에 대한 간략히 개관하고, DFT 계산방법이 수성가스전환 반응용 촉매, Fischer-Tropsch 합성 반응용 촉매, 물분해를 위한 광촉매 등의 설계연구에 응용되는 최근 사례들을 소개한 후, 이 분야의 앞으로의 전망을 제시하며 글을 마치고자 한다.

2. 밀도범함수이론(Density Functional Theory)

DFT는 원자, 분자, 응축상과 같은 다체(many-body) 시스템의 전자구조를 연구하는데 있어 가장 대중적으로 사용되는 방법 중 하나이다. 이 장에서는 DFT에 관해 간략하게 소개하도록 한다. DFT의 자세한 설명은 훌륭한 총설 및 저서들에서 쉽게 찾아볼 수 있다[5-11]. Schrödinger가 그의 파동방정식에 관한 첫 번째 논문을 1925년에 출간했음에도 불구하고, 전자가 1개인 hydrogen-like 원자의 경우를 제외하고는 여태껏 다체 시스템에 대한 Schrödinger 방정식을 해석적으로 정확히 풀 수 있는 해법은 없었다. 그러나 현대 컴퓨팅 능력의 급격한 발달로 인해 다체 시스템의 양자역학적 구조를 정확히 예측하기 위한 뛰어난 수치해석적 방법이 개발되었고, 1998년 노벨 화학상 수상자인 Kohn에 의해 제시된 DFT는 그 중 대표적인 예이다. 이는 각각의 전자들의 파동함수로 그 위치를 파악하는 것이 아니라 전자들을 전자밀도라는 하나의 집합으로 생각하여 다체 시스템의 양자역학적 해법을 용이하게 한다(그림 4). 한 시스템에 N개의 전자가 존재할 경우, Schrödinger 방정식을 풀기 위해서는 3N개의 차원을 다뤄야 하지만, DFT를 사용하게 되면 전자의 수와 관계없이 밀도의 함수로서 3개의 차원만 고려하면 되기 때문이다.

DFT의 아이디어는 Hohenberg와 Kohn에 의해 증명된 두 가지 수학적 정리에 기반한다[12]. 그들은 먼저 상호작용하는 전자들의 시스템의 바닥상태 전체에너지는 전자밀도의 유일한 범함수(functional)라는 것을 보였다. 이 정리는 시스템의 바닥상태 전자밀도와 바닥상태 파동함수 사이에 일대일 대응이 존재함을 말하고 있다. 더 나아가서 그들은 전체 범함수의 에너지를 최소화하는 전자

밀도가 Schrödinger 방정식의 해답에 상응하는 참 전자밀도라는 것을 확인하였다. 즉, 전자밀도는 바닥상태에 있는 물질의 전자구조와 이에 상응하는 전체 에너지를 계산해 내기 위한 필요-충분한 정보라는 것이다. 한편, 1965년에 Kohn과 Sham은 외부 퍼텐셜 하에서 상호작용하는 다전자들의 문제는 유효 외부 퍼텐셜 속에서 상호작용하지 않는 일련의 전자들과 정확하게 일대일 대응될 수 있다는 것을 보였다. 이는 원래의 시스템과 연관된 상호작용하지 않는 양자역학 문제(더 계산하기 쉽다.)를 풀어서 원래 시스템의 바닥상태 에너지를 구할 수 있다는 것을 의미한다. 이것은 Kohn-Sham 방정식으로 알려진 일련의 self-consistent한 유효 단전자(effective one-electron) 방정식으로 유도된다.

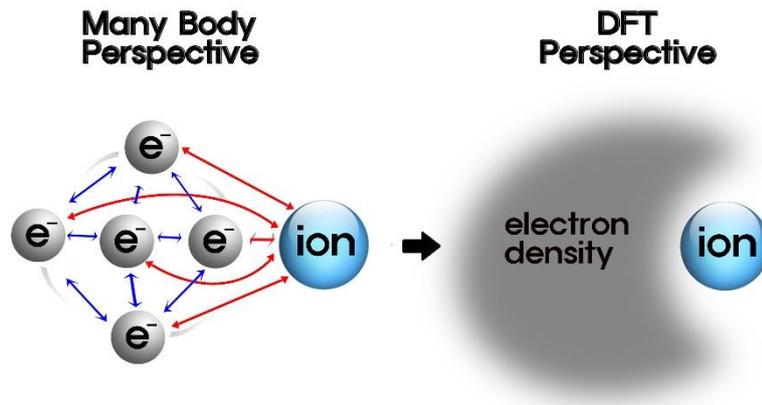


그림 4. 다체 시스템의 밀도범함수적 이해.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

이 방정식에서, 시스템의 에너지는 운동에너지($-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$), 핵-전자 정적 인력($V_{ext}(\vec{r})$, 외부 퍼텐셜), 전자-전자 정적 척력($V_H(\vec{r})$, 하트리(Hatree) 퍼텐셜), 그리고 비고전적인 전자-전자 상호작용($V_{xc}(\vec{r})$, 교환-상관(exchange-correlation) 퍼텐셜) 등의 주요 부분으로 분해된다. 시스템의 에너지 중 쿨롬(Coulomb) 상호작용 및 다른 고전적인 부분은 그것을 계산하는 정확한 방법들이 존재하는 반면, 비고전적인 에너지, 즉, 교환-상관 에너지 범함수의 정확한 형태는 알려지지 않는다. 그러므로 이 부분에서 Kohn-Sham 방정식에서의 유일한 근사가 행해진다. 다행히도 이 교환-상관 에너지 범함수는 국소 밀도 근사법(Local Density Approximation, LDA)이나 일반화된 기울기 근사법(Generalized Gradient Approximation, GGA)을 통해 꽤 성공적으로 기술될 수 있다. LDA는 각 전자의 에너지가 실제 시스템 중의 국소 전자밀도와 같은 밀도를 갖는 균일한 전자 기체 속의 전자 에너지와 관련될 수 있다고 가정한다. 반면, GGA는 전자밀도 속에 국소적인 기울기에 의한 보정을 포함하는 LDA의 보정함수로서 실행된다. 많은 경우 국소 밀도 근사법만으로도 계를 잘 설명할 수 있지만, 전하 이동이 큰 계에서는 잘 맞지 않는 경향이 있다. 보다 정확한 교환-상관 에너지 범함수의 형태를 찾는 것은 DFT가 해결해야 할 과제라 할 수 있다.

1970년대 이래로 DFT는 고체물리의 문제들을 해결하는 데 매우 인기 있는 방법이 되고 있다. 그것은 고립된 분자, 벌크 고체, 표면을 포함한 물질의 계면 등을 모델링하는데 성공적으로 사용되어

왔다. 특히, 화학공학에서는 촉매설계분야에 DFT 계산 방법이 활용되고 있으며, 상당한 성과를 거두어오고 있다. 다음의 사례들을 통해서 이를 더 구체적으로 살펴보도록 한다.

3. 수성가스전환(water-gas shift) 반응용 촉매

수성가스전환반응(Water-Gas Shift Reaction, WGSR)은 물과 일산화탄소가 고순도의 수소와 이산화탄소로 전환되는 반응이다.



이는 일산화탄소의 제거와 수소기체의 생산이라는 점에서 친환경 대체에너지의 확보라는 현대 사회의 요구를 충족시킬 수 있는 매우 유용한 공정이다. 이 반응은 발열반응이므로 온도가 높아짐에 따라 야기되는 열역학적 제한 때문에 저온에서 특히 선호되지만 반응속도가 느려지는 또 다른 제약이 있다. 따라서 고온(310-450°C, 일반적으로 산화크롬이 첨가된 산화철 기반 촉매사용)에서 전환율을 높이는 방법과 저온(210-240°C, 일반적으로 산화아연과 산화 알루미늄을 지지체로 하는 구리 기반 촉매사용)에서 반응속도를 높이는 방법이 이 촉매반응공정에서의 큰 과제라고 할 수 있다[13].

3.1 반응 메커니즘의 이해

Schumacher 등은 저온 WGSR에서 구리 촉매를 사용할 때 흔히 적용되는 산화환원 메커니즘을 기반으로 하여 WGSR에서 유용하게 사용되는 전이금속들의 반응성의 경향을 조사하였다[13]. Brønsted-Evans-Polanyi(BEP) 관계에 의해 표면에서의 흡착에너지는 활성화 에너지와 밀접한 관련을 갖기 때문에[14] DFT 계산을 통해 흡착에너지를 조사하여 그 금속에서의 반응성을 유추하였다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 구리 표면에서의 WGSR에서의 turnover frequency(TOF)는 DFT로 계산된 CO와 O의 흡착에너지와 화산 형태의 긴밀한 관계가 있음이 확인되었다. 즉, WGSR의 반응성은 CO와 O의 흡착에너지라는 두 가지의 인자(descriptors)만으로 비교적 간단하게 예측될 수 있다. 이 사실을 통해 다른 전이금속에서의 WGSR의 반응성을 예측한 결과, 'Cu > Ni > Pt > Rh > Ru > Au > Ir > Pd' 순으로 이루어짐을 알 수 있었고, 이 예측은 실험결과와 유사하였다. 하지만 이들의 결과는 모든 전이금속의 반응이 산화환원 메커니즘을 가정했다는 한계가 있다[13].

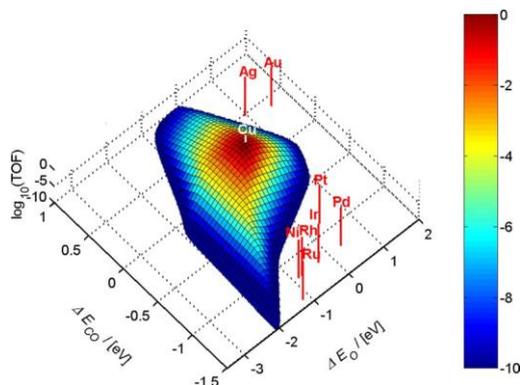


그림 5. CO와 O의 흡착에너지와 WGSR의 turnover frequency(TOF)의 화산모양의 관계도[13].

Gokhale 등은 구리 촉매를 사용한 저온 WGSR에서 기존의 받아들여지던 산화환원 메커니즘이

아닌 새로운 carboxyl (COOH)-mediated 메커니즘을 제시하였다[15]. 이를 위해 산화환원 메커니즘과 carboxyl (COOH)-mediated 메커니즘 각각에 포함되는 모든 기초반응에 대하여 열화학적 parameters, 엔트로피, frequency factor, 활성화 에너지 장벽 등을 계산하였다. DFT 계산을 기반으로 한 microkinetic model을 통하여 기존에 받아들여진 산화환원 메커니즘이 주된 경로가 아니라, 표면의 OH의 불균등화반응(disproportionation)으로 carboxyl 중간체가 생성되는 경로가 주된 경로임을 밝혀내었다. 그림 6에 보였듯이 기존의 산화환원 메커니즘에서는 CO의 산화가 표면에 단독으로 흡착된 O 원자에 의해 이루어지는 경로인데 반해 새로운 메커니즘은 표면에 존재하는 OH 분자에 의해 CO의 산화가 이루어진다. 또한 formate은 반응에 영향이 거의 없는 구경꾼(spectator)이고, 산화환원 메커니즘과 carboxyl-mediated 메커니즘 모두, 물의 분해반응이 전체 반응의 속도를 결정하는 속도결정단계(Rate Determining Step, RDS)임이 확인되었다[15].

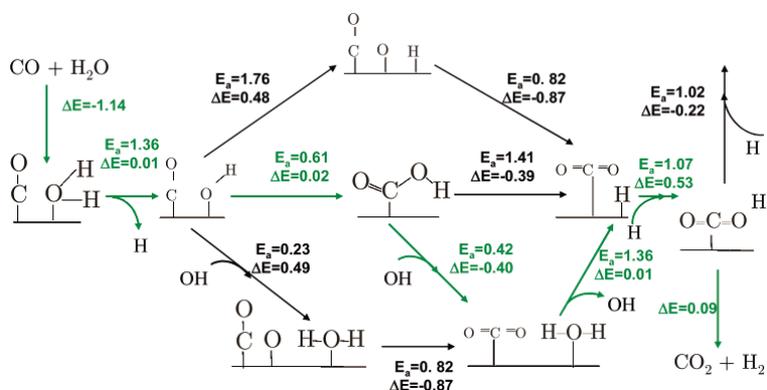


그림 6. WGSR 중 산화환원 메커니즘과 carboxyl 메커니즘을 따르는 각각의 반응경로와 그 기초반응 단계에 따른 열화학 및 활성화 에너지 장벽(초록색 경로가 가장 선호되는 경로)[15].

이와 유사하게, Grabow 등은 백금촉매를 사용하는 저온 WGSR을 실험과 microkinetic modeling을 통해 연구하였다[16]. 이 때 microkinetic modeling에 사용되는 열역학적 parameter는 DFT 계산을 통해 제시되었다. 이를 통해 가능한 4가지 경로의 퍼텐셜 에너지 표면(Potential Energy Surface, PES)를 계산하였는데, 구리촉매에서와 마찬가지로 백금촉매 위에서의 저온 WGSR 역시 CO와 OH가 carboxyl (COOH) 중간체를 형성하는 반응을 거치는 것이 주된 반응경로이고, 이 중 물의 분해과정이 RDS임을 확인하였다.

촉매의 의한 반응은 표면 site에 따라서도 구조적인 민감성을 가지고 있다. Vlachos 등은 DFT와 kMC(kinetic Monte Carlo) 시뮬레이션을 이용하여 백금촉매 표면의 site의 종류에 따라 기초반응이 어떻게 변하는지를 조사하였다. DFT 계산을 사용하여 기초반응들에 대해 step과 terrace에서의 반응장벽(reaction barrier)과 pre-exponential factor를 계산하였다. 산업에서 CO : H₂O ratio가 적절한 조건(CO : H₂O ratio = 0.5)에서는 structure-insensitive하지만, 낮은 조건(CO : H₂O ratio = 10⁻³) 하에는 terrace보다는 step에서 반응이 더 활성화되는 결과를 보였다[17]. 이렇듯 WGSR은 표면의 구조에 따라 영향을 받는다고 할 수 있다.

또한, Catapan 등은 Ni(111)과 Ni(211)에서의 WGSR을 DFT 계산을 통해 연구하였다[18]. 그림 7과 같이 Ni(211)과 Ni(111) 모두 에너지적으로 carboxyl 경로가 선호되었지만 Ni(211)에서는

병렬적으로 formyl/formate 경로 또한 선호되는 경향이 있었다. DFT 계산 결과, formate은 편평한 표면에서보다 step에서 더 안정적으로 존재하며, 그 곳에서 CO₂ 수소화 반응(hydrogenation)의 장벽도 더 낮았다. 그러므로 formate의 생성은 step에서 선호된다고 볼 수 있다. 게다가 CO 또한 step에서 formyl 중간체를 거쳐 CH 및 C 중간체로의 전환에 높은 선호도를 나타낸다. 즉, carboxyl 경로와 같은 경우는 편평한 표면에서 좀 더 활성화 되지만, formate과 formyl 중간체를 통한 경로는 step 표면에서 상당히 활성화됨을 알 수 있다.

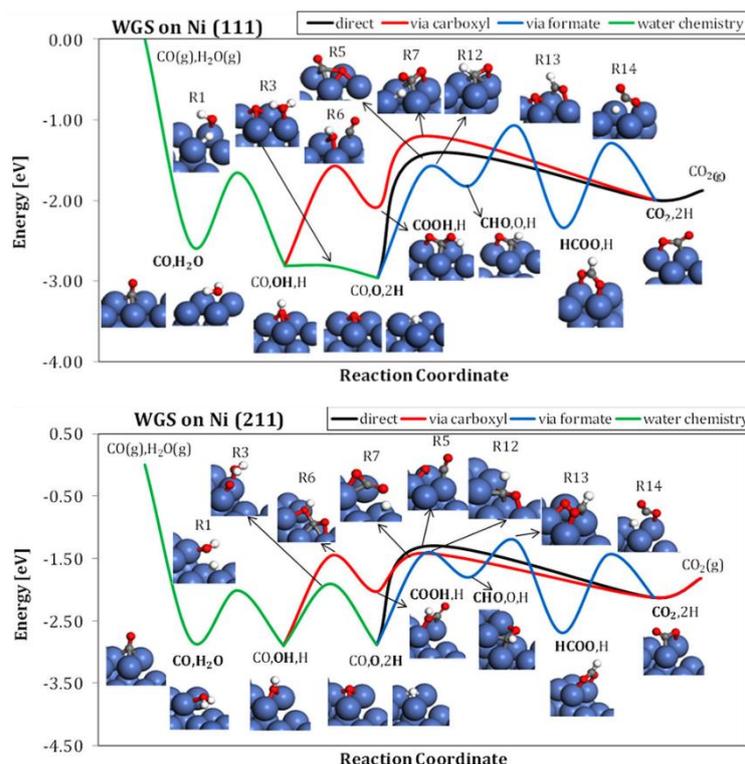


그림 7. Ni(111)과 Ni(211)에서의 반응경로에 따른 WGSR 에너지 프로파일[18].

3.2 촉매의 탐색

Schumacher 등이 DFT로도 예측한 것과 같이 실제 구리는 저온 WGSR에서 전이금속 중 상대적으로 성능이 우수한 촉매로 알려져 왔다[13]. 많은 연구자들의 목표는 현재 사용되는 구리 기반의 촉매보다 높은 반응성과 안정성을 가지는 새로운 촉매의 개발이었다. 이런 노력들 중 하나로 전이금속합금의 연구가 진행되었다. 과거에는 저온 WGSR에서 전이금속 합금촉매에 관한 정확한 이론적 지식의 부족으로 시행착오를 통한 실험적 방법에만 의존할 수 밖에 없었다. 그러나 현재 DFT와 같은 이론적 방법의 진보로 실험적 방법과 이론적 방법의 연계된 연구를 통해 더 효율적인 연구가 가능해졌다. Mavrikakis 등은 저온 WGS 반응성이 높은 구리와 백금의 Near-Surface Alloy (NSA)를 제시하였다[19]. 그림 8와 같이 Temperature-Programmed Desorption(TPD)와 DFT 계산을 통해 Cu/Pt NSA가 순수한 Pt에 비해 CO와 상당히 약하게 결합하는 것을 확인하였다. 이는 촉매표면에서 CO 피독의 가능성을 낮추어 촉매의 성능을 좋게 만들 수 있다는 것을 의미한다. 그리고 Cu/Pt NSA는 순수한 전이금속에 비해 H₂O를 더 활성화 한다는 것도 밝혀내었다. 많은 전이금속에서 H₂O의 분해과정이 속도결정단계이기 때문에 이 또한 상당한 의미가 있다고 할 수

있다.

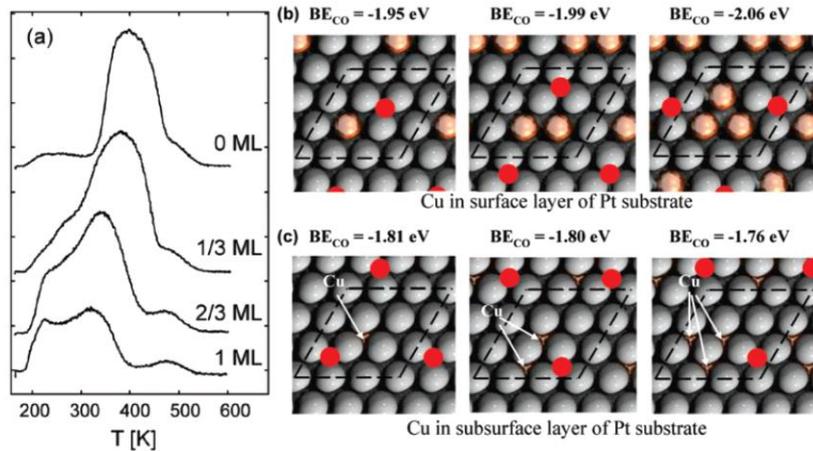


그림 8. Cu/Pt(111) 합금 표면에서의 구리의 양에 따른 CO TPD spectra의 변화 및 구리의 coverage에 따른 DFT로 계산된 CO의 결합에너지의 변화[19].

그 외에도 Au/CeO₂와 Cu/CeO₂ 같은 금속/산화물 계열의 촉매 또한 저온 WGS에 좋은 물성을 갖는 물질로 알려져 있다. 하지만 이 물질 위에서도 반응의 근본적인 메커니즘이 규명되지 않은 상태이다. 특히, 반응에서 CeO₂ 등의 지지체의 정확한 역할은 밝혀지지 않았다. Rodríguez 등은 CeO₂(111)과 ZnO(000 $\bar{1}$)를 지지체로 하는 구리와 금 나노입자에 대해 admetal의 coverage에 따른 영향을 조사함으로써 그 역할을 규명하고자 하였다[20]. DFT를 통한 Cu₂₉ 클러스터, Au₂₉ 클러스터, Cu(100) 표면, Au(100) 표면에서의 활성화 에너지 장벽 계산을 바탕으로, 구리는 단독으로 촉매의 역할을 할 수 있었지만 금은 단독으로는 불가능하며 순수한 금속자체보다는 나노입자로 이루어진 금속이 더 반응성이 좋을 것을 확인하였다. 그리고 Ultrahigh-vacuum(UHV) 조건 하에서 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용한 실험을 통해 Au/CeO₂ > Au/ZnO > Au 순으로 반응성이 감소하는 것을 확인하였고, 구리 기반의 촉매도 마찬가지로의 경향을 보였다. 또한, CeO₂ 단독으로는 물을 분해하지 못함을 확인하였다. 그리고 molybdenum 산화물과 나노입자가 WGS에 있어 긍정적인 효과를 거두는 것도 확인하였다.

Rodríguez 등은 계속해서 Au/MoO₂와 Cu/MoO₂ 대해서도 연구하였는데, Cu/MoO₂ 표면은 Cu/CeO₂(111)와 비슷한 성능을 보였다. 또한, Au/MoO₂나 Au/CeO₂처럼 산화물의 지지를 받는다면 상당한 성능을 가지는 촉매가 될 수 있다는 것을 확인하였다. 앞서 언급했던 것과 마찬가지로 나노입자를 사용하였을 경우 반응성이 더 좋았는데 이는 금속 나노입자가 CO의 결합을 도와주며, 이 CO는 산화물과 반응하여 산소 vacancy를 형성하는데 도움을 주기 때문이다. 즉, admetal의 간접적인 영향과 산화물 지지체의 직접적인 영향이 RDS인 물의 분해를 돕는다고 할 수 있다[20,21].

WGS에서 금속/산화물 파우더 촉매는 실제로 순수한 금속을 촉매로 썼을 때보다 반응을 촉진시켰고 그 동안 산화물이 반응에 있어 중요한 역할을 한다는 것이 알려져 왔으나, WGS 자체의 복잡성으로 인해 그 정확한 역할은 파악 되지 않았다. Rodríguez 등은 촉매로서의 산화물의 활성을 알아보기 위해 기존의 금속/산화물이 아닌 산화물/금속의 촉매를 설계하였다[22]. 이 연구에서는 Au(111) template에 CeO₂와 TiO₂ 나노입자를 disperse하는 inverse catalyst 모델을

사용하여 진행하였다. STM, XPS 등의 실험과 DFT 계산을 통해 이러한 종류의 촉매 반응성은 산화물-금속계면에 크게 의존한다는 것을 보여주었다. 그림 9에서처럼 물의 흡착과 분해는 산화물 위에서 일어났고, 그 근처에 존재하는 금에 CO가 흡착되었다. 그리고 이어지는 모든 반응은 산화물-금속계면에서 일어난다는 것이 확인되었다.

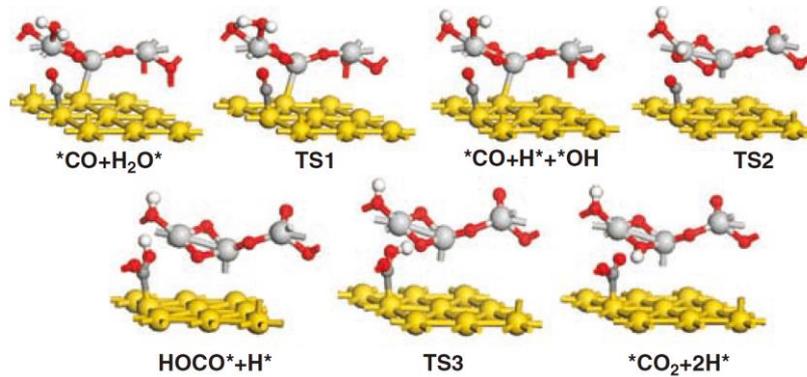


그림 9. $\text{TiO}_2/\text{Au}(111)$ 표면의 WGSR에서 각 반응 단계들의 최적화된 구조 (큰 노란색: Au, 큰 회색: Ti, 작은 빨간색: O, 작은 하얀색: H, 작은 회색: C)[22].

이러한 종류의 촉매에 따른 WGSR의 메커니즘에 대한 이해를 바탕으로 Liu 등은 산화물/Cu(111)에서의 적절한 산화물 나노입자를 screening하였다. 앞서 언급했듯이 WGSR에서 물이 분해되는 단계는 속도결정단계로 매우 중요한 단계이다. 따라서 각 산화물/Cu(111) 표면에서의 물이 분해되기 위한 반응장벽을 DFT로 계산하여 촉매로서 적합한 산화물을 판단할 수 있다. DFT 계산 결과 반응성이 $\text{Cu}(111), \text{ZnO}/\text{Cu}(111) < \text{TiO}_2/\text{Cu}(111), \text{ZrO}_2/\text{Cu}(111) < \text{MoO}_3/\text{Cu}(111)$ 순으로 증가하였으며, 이는 산화물의 정도(degree)가 반응성에 큰 영향을 끼치기 때문이다[23]. 이런 결과를 바탕으로 $\text{M}_3\text{O}_{3x}/\text{Cu}(111)$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{W}; x = 1, 2, 3$)를 대상으로도 DFT를 이용한 screening을 시행하였다. 반응과정 동안 Cu와 산화물은 모두 직접적으로 반응에 참여하였고, 강한 $\text{M}_3\text{O}_{3x}\text{-Cu}$ 상호작용은 M_3O_{3x} 의 전자구조(electronic structure)를 조정하여 물을 쉽게 분해할 수 있도록 도와주는 역할을 하였다. 특히, $\text{Mg}_3\text{O}_3/\text{Cu}(111)$ 에서는 $\text{Mg}_3\text{O}_3/\text{Cu}(111)$ 에서 나온 O와 물에서 나온 H가 강한 상호작용을 가지고 있어 물의 분해가 거의 장벽 없이 진행되는 결과를 얻었다. 그러나 생성된 O-H는 물의 분해를 위한 O site를 막아 연속적인 물의 분해를 방해하였다. 결국, Cu-산화물 나노촉매는 물의 분해를 촉진시키기에 적합하지만 H의 제거라는 추가적인 문제를 야기하였다[24].

Molybdenum 카바이드 촉매 또한 활발히 연구가 진행되고 있는 촉매이다. 그러나 실험적인 방법으로는 WGSR의 기반이 되는 메커니즘이 여전히 제대로 밝혀지지 않아 금속 카바이드 촉매 연구의 어려움이 있었다. Liu 등은 DFT 계산을 통해 Mo_2C 표면에서의 WGSR을 분석하였다[25]. Mo-terminated $\text{Mo}_2\text{C}(001)$ (Mo- Mo_2C), C-terminated $\text{Mo}_2\text{C}(001)$ (C- Mo_2C) 에 대하여 각각 계산한 결과, $\text{Cu} > \text{C-Mo}_2\text{C} > \text{Mo-Mo}_2\text{C}$ 순으로 활성도가 감소함을 확인하였다. 또한 O-Mo와 O-C의 강한 상호작용으로 카바이드 표면은 물에서 분해된 산소원자에 의해 쉽게 뒤덮이게 되는데, 이 때 표면의 산소원자가 어느 원자로 terminated된 표면과 결합하는 지에 따라서도 반응속도에 영향을 준다. Mo와 C에 의해 terminated된 구조를 가지고 각각 DFT 계산을 한 결과, C로 terminated된 O-C-

Mo₂C가 Mo으로 terminated된 O_Mo-Mo₂C보다 더 높은 반응성을 가짐을 확인하였다. O_C-Mo₂C는 높은 반응성을 가져 표면에서 Mo oxycarbide 형성을 원활하게 하는데, 이 때 C 원자는 CO를 형성하여 산소에 의한 피독 현상을 줄여주는 효과가 있음을 확인하였다. 각각의 계산 결과는 그림 10에 나타나있다. 한편, alkali promotion도 촉매의 성능을 향상시킬 수 있다. Zhai 등은 알루미늄이나 또는 실리카에 알칼리 이온(Na, K)을 첨가한 적은 양의 활성화된 백금을 흡착시킨 촉매를 이용하여 저온 WGS를 이끌어 냈다. DFT 계산을 통해 부분적으로 산화된 Pt-alkali-O_x(OH)_y가 저온 백금촉매 WGS에서 중요한 활성 site임을 확인하였다. Alkali promotion는 Ce 이온과 같이 촉매의 안정성을 제공하고 백금원자에 산소원자를 포함하는 OH 작용기를 촉매에 공급하여 더 나은 반응성을 갖는데 도움을 주었다[26].

이처럼 DFT를 이용한 WGS 연구는 촉매 소재에 따른 반응 메커니즘 규명을 바탕으로 어느 촉매에서 어떤 메커니즘을 통해 효율적인 WGS가 일어나는지를 이해하는데 그 초점이 맞추어져 있으며, 이를 통해 기존 촉매의 단점을 극복할 수 있는 고효율 촉매의 설계를 위한 방향을 제시하는데 큰 역할을 하고 있다.

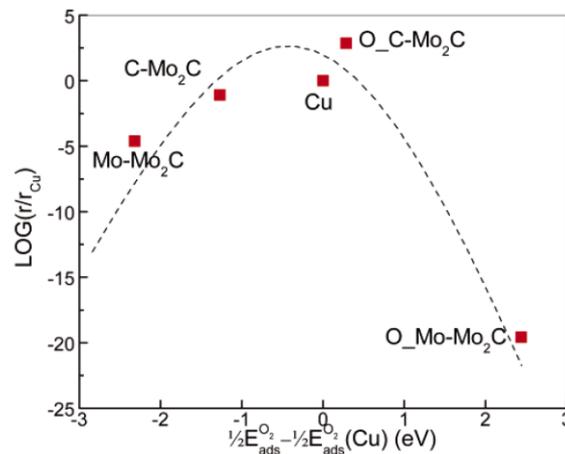


그림 10. Cu(111)와 각기 달리 terminated된 Mo₂C 표면에서의 산소 흡착 에너지($E_{ads}^{O_2}$)에 따른 WGS의 상대속도(Δr) 변화 그래프[25].

4. Fischer-Tropsch 합성 반응용 촉매

1920년대 초[27-29] 독일의 F. Fischer 및 H. Tropsch에 의해 발견된 Fischer-Tropsch (FT) 합성[30,31]은 천연 가스나 석탄, 바이오매스(biomass) 등에서 얻어진 합성 가스(synthesis gas, CO + H₂)로부터 파라핀(paraffin)과 올레핀(olefin) 등과 같은 탄화수소를 얻는 방법을 일컫는다. 이것은 교통수단의 연료나 여러 중요한 화학물질을 만드는 데에 원유 이외의 대안이 될 수 있기 때문에 학계와 산업계에서 꾸준히 큰 관심을 받아왔다[32-34]. FT 합성은 원유로부터 생산물을 얻는 기존의 방식보다 그 효율이 더 좋다는 장점이 있는데다, 최근 원유 가격의 상승과 원료 고갈의 문제로 그에 대한 중요성이 더욱 부각되고 있다. 그러나 이러한 중요성 및 80년 넘게 FT 합성이 사용되었다는 사실에도 불구하고 여전히 정확한 반응 메커니즘, 생산물 선택의 조절 방식 등과 같은 의문점들이 남아있다. DFT 계산은 이러한 점에서 불균일 촉매작용(heterogeneous catalysis)에 대한 분자 수준의 분석을 제공하는 효율적인 도구가 될 수 있으며, 더 나은 활동성과 높은 선택성을 가진 촉매를

선정하기 위한 훌륭한 접근 방법이 될 수 있을 것이다[35-37]. 아래의 내용을 통해 FT 합성의 이해에 DFT 계산이 어떻게 기여할 수 있는지에 대해 살펴본다.

4.1 반응 메커니즘

비록 FT 합성이 80년 이상 사용되어 왔지만, 그 정확한 메커니즘에 대해서는 아직도 첨예한 논쟁이 진행 중이다. 일반적으로, 세 가지 형태의 메커니즘이 제안되고 있다. 1) Fischer와 Tropsch에 의해 제안된, 탄소 사슬이 금속 표면에서 CH_2 중간체의 중합을 통해 증식하는 형태의 카르벤 메커니즘(Carbene mechanism)[27-29]; 2) Anderson과 Emmett에 의해 제안된, 탄소 사슬이 흡착된 수산 메틸렌 중간체(hydroxyl-methylene intermediates) 간의 이합체화(dimerization) 반응을 통해 늘어나는 하이드록실 카르벤 메커니즘(hydroxyl-carbene mechanism)[38]; 3) Pichler와 Schulz에 의해 제안된, CO가 흡착된 알킬 중간체에 첨가되는 형태의 CO 첨가 메커니즘이 그것이다[39]. 세 가지 메커니즘 중 방대한 실험적 증거[40-42] 또는 이론적[43,44] 연구들을 통해 가장 큰 지지를 받고 있는 것은 카르벤 메커니즘이다.

FT 합성 메커니즘 연구에서의 가장 첫 단계는 촉매의 활성 부위가 어디인지를 파악하는 것이다. step site는 일반적으로 편평한 표면보다 수소화 반응(hydrogenation)과 C-C 결합반응(C-C coupling reaction) 모두 선호된다고 알려져 있다. Hu 등은 DFT 계산을 통해 편평한 Co 표면과 계단 Co 표면에서의 수소화 반응 및 $\text{C}_1 + \text{C}_1$ 연결 반응을 비교함으로써 FT 합성은 주로 표면 단계에서 일어난다는 것을 제안하였으며[35], 이를 실험적인 결과로 입증하기도 하였다[45-47]. King 등은 DFT 계산을 통해 편평한 Co(0001)에서 전통적인 카르벤 메커니즘에서의 C-O의 쪼개짐에 대해 CO가 C와 O로 직접 분해되는 것이 주 경로가 아니라는 흥미로운 결과를 내놓았다[48]. 기존의 견해에서는 CO는 C와 O로 쪼개진 후, 각각의 수소화 반응을 거쳐 CH_2O 와 H_2O 가 얻어진다고 알려져 왔다. 하지만 CO가 직접적으로 분해되는데 필요한 에너지보다 수소화에 필요한 에너지가 더 적기 때문에, 금속의 표면에 흡착된 이후 연속적으로 두 개의 수소화 반응이 일어나 CHO와 CH_2O 가 생성된다고 제안하였다. 이 간접적인 메커니즘은 앞서 Ciobica와 van Santen에 의한 Ru(0001) 위에서의 연구에서도 제안된 적이 있었다[49]. C-O 결합 쪼개짐에 있어 이러한 간접적인 CO의 분해가 다른 금속에서는 어떠한 형식으로 이루어질지는 지속적인 연구가 필요하지만, 지금까지의 연구들을 종합해 보았을 때, 직접적인 CO 분해와 간접적인 방법은 서로 경쟁적으로 반응하며 존재할 것으로 보인다.

카르벤 메커니즘에서 $\text{C}_1 + \text{C}_1$ 연결 반응(coupling reactions)은 9가지의 방법을 통해 가능하다. 이 중 어느 것이 FT 합성에서 탄소 사슬 증식이 일어나는 주된 경로인지를 파악하는 것은 메커니즘의 이해에 있어 매우 중요하다. 이는 각 경로의 반응속도를 비교하여 이를 알아낼 수 있다[35]. 그림 11은 Co, Ru, Fe, Rh, Re의 계단 표면에서 C에서 CH_4 가 되는 순차적인 수소화 반응을 DFT를 통해 계산한 결과이다[35,37,50]. $\text{C}_1 + \text{C}_1$ 연결 반응 및 탄소의 수소화(carbon hydrogenation) 반응의 활성화 에너지(activation energy)는 편평한 표면과 계단 표면 모두에서 계산되었다. 전이상태 에너지는 결합이 진행될수록 커지며 마지막 단계인 CH_3 의 수소화 반응의 전이상태 에너지가 가장 높으므로 이것이 반응 전체의 속도결정단계라는 것 또한 알 수 있다[35]. 이 결과는 특히 Co 촉매를 기반으로 한 FT 합성에서 $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$ 반응과 $\text{CH}_3 + \text{C}$ 반응이 $\text{C}_1 + \text{C}_1$ 연결의 중요한 단계임을 보여준다. 하지만 C-C 결합 반응과 FT 합성은 여전히 불분명한 점이 많으며, DFT 계산은 이러한 점을 증명해 가는데 중요한 역할을 할 것이다.

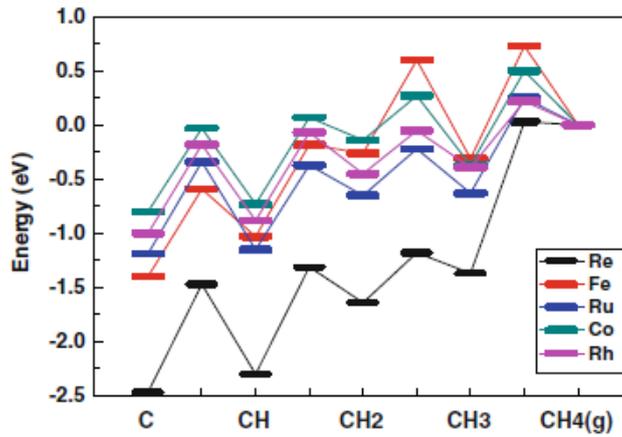


그림 11. 금속표면의 step site에서 일어나는 C에서부터 CH₄로의 수소화 반응의 에너지 프로파일[37].

4.2 선택성 (Selectivity) 및 화산형 활성 (Volcano-shaped Activity)

FT 합성의 뛰어난 특징 중 하나는 생산품이 알칸, 알켄, 알코올, 케톤과 같은 중요한 화학물질을 폭넓게 만들 수 있다는 포괄성이다. 이것들은 사람의 일상에 필요한 물품들을 만드는데 사용되는 주요 물질이고, 그렇기 때문에 FT 합성에서의 선택성은 매우 중요하다 할 수 있다. 최근 Hu 등은 Pt(211)과 Au(211) 표면에서의 DFT 계산을 통해 아크롤레인(acrolein)의 프로페놀, 프로파날, 에놀로의 수소화 선택성 차이를 분석하였다[51]. 이에 따르면 백금표면에서는 에놀이 만들어지는 경향이, 금표면에서는 프로페놀이 만들어지려는 경향이 많았다. 프로파날은 백금 표면에서 만들어지지만 보다 복잡한 두 번의 전이상태를 거치는 것으로 나타났다. 그들은 선택성의 차이를 결정하는 가장 중요한 요소는 반응물질 간의 상호작용 에너지라고 주장하였다.

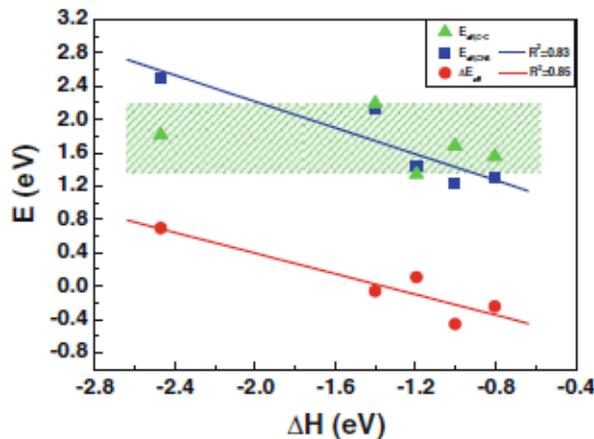


그림 12. CH₄ 생성(E_{eff}, CH₄, blue) 및 사슬 성장(E_{eff}, C-C, green)의 유효에너지 장벽(effective barrier)과 그들의 에너지 차의 ΔH와의 관계 그래프[37].

FT 합성에서 수증기 변성(steam reforming)을 통한 합성 가스(synthesis gas) 생산은 통상적으로 전체 공정의 60~70%의 비용을 차지하기 때문에 합성 가스의 최대 효율을 얻는 것은 매우 중요하다. 그러나 이 과정에서 형성되는 메탄은 수증기 변성 과정을 억제하게 되고, 그 이유로 메탄의 형성을

억제하는 것은 FT 합성에서 매우 중요하다 할 수 있다. 그림 12와 같이 DFT를 통해 5개 금속(Rh, Co, Fe, Ru, Re)의 계단 표면(steped surfaces)에서의 CH₄ 생성에 대한 유효 에너지 장벽과 그 차이가 계산되었다[37]. ΔE_{eff} 는 Rh < Co < Fe < Ru 순이고, 이는 Rh > Co > Fe > Ru 순으로 CH₄ 선택성이 감소한다는 것을 의미한다[52]. 이를 통해 ΔH 의 감소, 즉 표면에서의 C와 4H의 결합력의 증가는 ΔE_{eff} 를 증가시키고 CH₄의 선택성을 감소시킨다는 것을 알 수 있다.

선형 α -올레핀은 FT 합성에서 매우 가치있는 생성물이다[53]. α -올레핀 선택성은 파라핀과 올레핀의 비율(P/O 비율)로 측정을 하며, 이 P/O 비율을 올리는 것이 FT 합성에서 상업적 이익을 늘리는데 큰 역할을 하게 된다. 이를 위해 보다 단순한 비례인자를 찾으려 노력해 왔으며, 사슬 길이(chain length)가 이에 꽤 근접한다고 할 수 있다. 실험적으로 P/O 비율은 사슬길이 n이 2보다 클 때 사슬길이에 비례해서 커진다. 하지만 사슬길이 n이 2인 경우에는 그 경향에서 상당히 벗어나게 된다. 이처럼 P/O 비율과 사슬 길이 사이에는 아직 불확실한 부분이 많으며, P/O 비율의 사슬 길이 의존성을 명확하게 밝혀낸다면 FT 합성에서 α -올레핀 선택성을 향상시키는데 큰 도움이 될 것이다. Hu 등은 DFT 계산을 통해 구한 흡착에너지와 실험적으로 구한 반데르발스 상호에너지(van der Waals interaction energy)를 더하여 α -올레핀의 전체 흡착에너지를 구하고, 이를 DFT로 계산된 α -올레핀의 흡착 상태와 기체 상태 엔트로피 차이와 결합하여 ln(P/O)와 사슬 길이가 선형 관계에 있음을 밝혀냈다[36]. 이는 사슬 길이를 조절함으로써 원하는 P/O 비율의 선택적 결과물질을 만들 수 있다는 이론적인 근거를 제시한다.

한편, 화산형 곡선(volcano curves)은 불균일 촉매작용에서 가장 근본적인 발견 중 하나이다. 이는 좋은 촉매는 너무 강하거나 혹은 너무 약하게 흡착되어서는 안된다는 Sabatier principle을 기초로 하고 있다. 촉매의 활성은 실험적으로 촉매의 몇 가지 특성을 바탕으로 예측할 수 있는데 오늘날에는 DFT 계산을 통해서도 이것이 가능하다. 합성 가스로부터의 메탄화 반응은 FT 합성과 밀접한 관련이 있는데, Nørskov 등은 CO 분리 흡착 에너지(dissociative adsorption energy)와 메탄화 반응의 활성이 화산형 모양의 관계를 가진다는 것을 밝혀내었다[14]. 그림 13에서 FT 합성의 촉매로 주로 쓰이는 Ru, Co, Fe의 활동성 순서는 Ru > Co > Fe로 나타난다. 주의 깊게 살펴보면 할 점은 Co가 곡선 그래프 꼭대기의 우측에, Fe는 좌측에 위치해 있다는 점이다. 이것은 Co 기반의 촉매에선 결합력(binding strength)을 더 강하게, Fe 기반의 촉매에선 결합력을 더 약하게 만든다면 더 나은 활동성을 가진 촉매를 만들 수 있음을 의미한다.

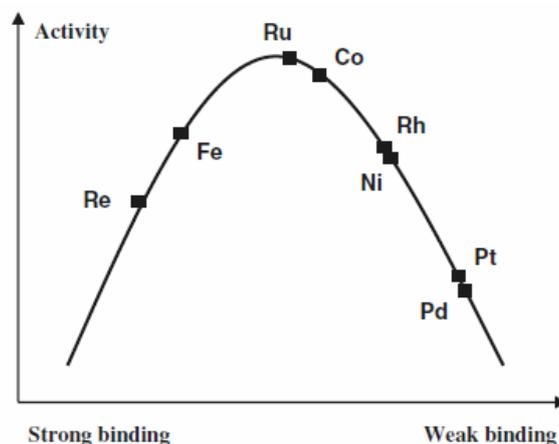


그림 13. 표면과의 결합력 세기에 대한 화산형 활성의 관계도[54].

마지막으로 더 나은 촉매를 선택하고자 할 때에는 선택성과 활성이 서로 연관 지어서 고려되어야만 한다[37]. 그림 14는 원소의 결합력이 CH₄ 형성의 선택성과 활성에 각각 어떠한 영향을 미치는지를 나타낸 것이다. 활성이 높은 동시에 CH₄의 선택성이 낮을수록 좋은 촉매가 되겠지만 CH₄ 선택성은 결합력이 낮을수록 높은 반면, 활성은 특정 결합력을 기준으로 하여 그것보다 결합력이 약해지거나 강해지게 되면 감소하는 경향을 보인다. 즉, 높은 활동성이 보장되면서도 낮은 CH₄ 선택성을 가진 것은 화산형 곡선의 꼭대기에서 약간 왼쪽으로 처진 부분(빨간 빗금)일 것이다. 이처럼 좋은 촉매란 활성과 선택성 간의 최적의 타협을 갖는 촉매라 할 수 있다[54].

이와 같이 DFT를 통한 FT 합성의 연구는 핵심 반응의 주 경로 및 메커니즘의 이해, 선택성 및 활성을 예측할 수 있는 인자 규명에 초점을 맞추고 있으며, 복잡한 FT 촉매 반응을 이해하는데 크게 기여하고 있다.

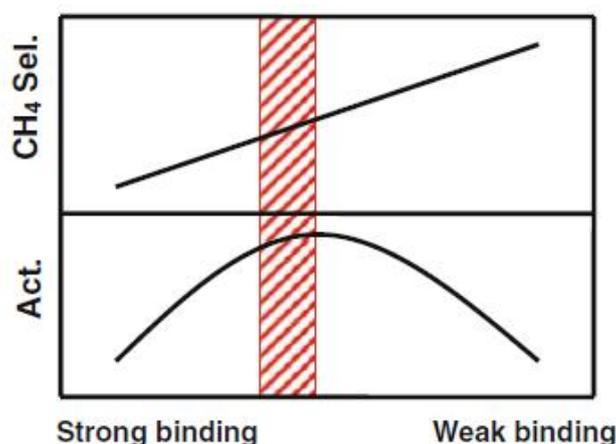


그림 14. 표면과의 결합력의 세기가 어떻게 활성과 CH₄ 선택성에 영향을 미치는가에 대한 모식도[37].

5. 물분해용(water-splitting) 광촉매

세계 인구의 지속적인 팽창 및 산업화에 따라 현대사회에서의 에너지 수요는 빠르게 증가하고 있는 반면, 화석연료는 점차 고갈 되어가고 있다. 인류가 당면한 이러한 도전은 기존의 화석연료 연소를 대체할 지속가능한 에너지 개발의 원동력이 되고 있다. 또한, 이산화탄소의 연소는 지구온난화를 가속화시키므로 대체 에너지 담체(carrier)로서 수소를 사용하는 등의 방법을 통해 이산화탄소의 배출을 최소화하는 것이 필요하다. 다양한 수소생산 기술 가운데 최근 저비용, 친환경 수소생산에 대한 커다란 잠재력 때문에, 재생 가능한 에너지원인 태양에너지를 통해 물을 분해하여 수소를 생산하는 광촉매가 주목 받고 있다. 광촉매를 통한 물분해 반응은 태양광의 자외선과 대부분의 가시광선을 흡수하여 전자를 들뜬 상태로 촉진시키는 반도체(약 2 eV의 밴드갭) 위에서 일어난다. 광자의 흡수에 의해 전자-정공 쌍이 발생되고 물-반도체 계면으로의 전자이동은 표면에서 수소이온의 수소로의 환원을 야기하여 수소를 발생시킨다. 이러한 장점에도 불구하고 광촉매는 아직 상용화하기에 충분한 효율을 내지 못하고 있다. 광촉매의 효율은 궁극적으로 실험측정을 통해 결정됨에도 불구하고, 이론 및 계산연구는 알려지지 않은 메커니즘을 조사하고 그 방향을 제시한다는 측면에서 광촉매 연구의 강력한 도구가 되고 있다. 아래의 내용을 통해 광촉매 연구의 핵심영역인 빛의 광학적 흡수, 밴드 edge의 위치 등의 이해에 DFT 계산이 어떻게 기여할 수 있는지에 대해 살펴보도록 한다.

5.1 광학적 성질

지금까지의 연구를 통해 오직 d^0 또는 d^{10} 금속 이온들만이 광촉매 공정을 통한 물분해 능력이 있음이 알려졌다[55]. 그런데 이들의 대부분은 넓은 밴드갭을 가지고 있어 태양광에서 좁은 영역을 차지하는 자외선만을 흡수할 수 있다. 이는 전체 효율의 제약을 야기한다. 따라서 최근의 연구들은 이들 재료의 밴드갭을 좁히는 것에 초점을 맞추고 있다. 한 가지 방법은 다양한 금속 양이온 또는 질소 같은 음이온으로 그 재료를 치환하여 밴드갭을 좁히는 것이다. DFT 계산을 통해 TiO_2 중 Ti site에 양이온(V[56], Mn[57], Fe[57], Co[58]) 또는 O site에 음이온(C[59], N[60,61], P[62], S[62])을 치환하는 연구들이 진행되어 왔다. 그러나 한 물질만으로 도핑하는 것은 밴드갭을 줄이는데 한계가 있고 밴드갭 내에 전자-정공의 재조합 센터로서 작용할 수 있는, 부분적으로 차지(partially occupied)된 상태로 이끈다. Gai 등은 두 물질 이상으로 도핑하는 것이 부분적으로 차지된 상태의 생성을 피하기 위해 사용될 수 있다고 제안하였다[59]. 그림 15와 같이 DFT 계산에 의한 density of state (DOS) 결과를 통해 Mo + C의 쌍이 조사된 쌍들 중에서 밴드갭을 줄이는데 가장 좋음을 밝혀냈다. TiO_2 의 다른 두 물질 이상으로의 도핑(N + F, X + TM (X = N, C; TM = W, Re, Os), Nd + Ga/In, W + Zn/Cd, N + Si) 또한 DFT를 통해 조사되었다.

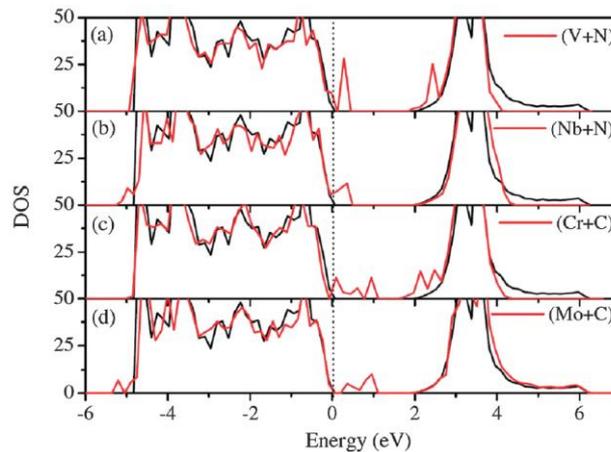


그림 15. 도핑되지 않은 TiO_2 (검은선)과 (V+N), (Nb+N), (Cr+C), and (Mo+C)로 동시에 도핑된 TiO_2 (빨간선)의 DFT로 계산된 DOS. 순수한 TiO_2 의 Fermi level이 0으로 설정되었고 수직 점선으로 표시되었다[59].

두 번째 방법은 산화물 화합물 또는 반도체 고체상 합금용액을 만드는 것이다. 이를 통해 밸런스 밴드(VB)를 위로 올리거나 컨덕션 밴드(CB)를 아래로 내림으로써 밴드갭을 좁힐 수 있다. Jensen 등은 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ 고체상 용액을 모사하는 구조를 DFT 계산을 기반으로 설계하여 Zn (O) 농도 x 에 따라 밴드갭이 감소한다는 것을 보였다[63]. 그들의 예측은 특히 $x < 0.25$ 일 때 실험값과 정성적인 일치를 보였다. 이러한 밴드갭의 감소는 Zn 3d와 N 2p의 반발에 기인한 밸런스 밴드 맥시멈의 상승[64]뿐 아니라 부피변화와 구조 relaxation에 의해 야기되는 컨덕션 밴드의 확장 때문이라고 설명될 수 있다. Yoshida 등은 DFT 계산을 통해 GaN에 단일 Zn의 치환, 단일 O의 치환, 또는 단일 Ga vacancy를 생성시켰을 때 일어나는 각각의 영향에 대하여 조사하였다[65]. 그들은 이 경우에 새로운 Zn 상태와 Ga vacancy 때문에 밸런스 밴드 위에 나타나는 acceptor level과 N을 O로 치환함으로써 발생하는 컨덕션 밴드 밑에 나타나는 donor level 때문에 밴드갭이 감소하게 된다고 설명하였다. Kanan과 Carter는 DFT 계산을 통해 ZnO를 MnO에 합금시킴으로써 전도유명한 밴드갭을 예

측하였다[66]. MnO와 ZnO를 1 : 1로 합금시켰을 때, MnO의 밴드갭이 3.8 eV에서 가시광선 영역인 2.6 eV로 감소하였음을 밝혀내었다. 이와 같이 도핑과 합금 모두 밴드갭 조절을 위한 효과적인 방법이 될 수 있다.

5.2 밴드 edge의 위치

위에서 언급하였듯이 빛의 흡수를 극대화하고 전자-정공 쌍의 분리 시간을 늘리기 위해 밴드갭의 크기를 조절하는 것이 중요한 반면, 반응이 photo-excitation에 대해 에너지적으로 선호되기 위해서는 산화환원 반응의 자유에너지에 대한 밸런스 밴드 맥시멈(VBM)과 컨덕션 밴드 미니멈(CBM)의 절대적인 위치 또한 고려되어야 한다. 특히, 어떤 재료가 물분해를 할 수 있기 위해서는 물에 대해 CBM은 환원 퍼텐셜보다 위에(더 음의 값), VBM은 산화 퍼텐셜보다 아래에(더 양의 값) 위치해야 한다(그림 16). 만약, 이 위치가 충족된다면 컨덕션 밴드 전자가 양성자를 환원시키고 밸런스 밴드 정공이 물을 산화시키는 것이 열역학적으로 허용될 것이다. 하지만 대부분의 재료가 이 요건을 충족시키지 못하기 때문에, 한 전기화학 셀에서 수소 발생을 촉진시킬 수 있는 CBM을 갖는 촉매와 산소 발생을 촉진시킬 수 있는 VBM을 갖는 촉매를 각각 사용하는 방법을 취한다.

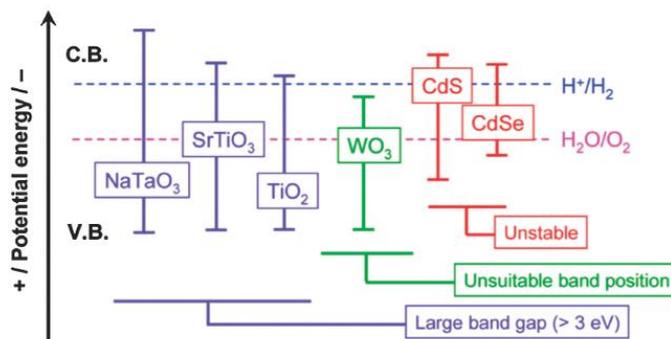


그림 16. 여러 반도체 광촉매의 band edge 위치의 모식도[67].

Toroker 등은 DFT 계산을 사용하여 몇몇의 전이금속 산화물에 대한 절대적인 밴드 edge 위치에 대해 예측하였다[68]. 조사한 산화물 중 FeO의 경우 H₂O/O₂의 산화환원 자유에너지가 밴드갭 내에 위치하지 않기 때문에 물의 산화에 적합하지 않은 반면, MnO, Fe₂O₃, NiO, Cu₂O는 물분해 또는 CO₂ 환원에 사용하기에 전도유망한 재료로 제안되었다(그림 17).

밴드 edge의 위치는 앞서 5.1에서 밴드갭의 크기를 조절했던 방법과 유사하게, 도핑하거나 고체 상 합금 용액을 만듦으로써 조절이 가능하다. 특히, 합금을 만들 때 밴드 edge 위치의 특정한 배열을 얻기 위해서는 host 소재 대비 합금의 에너지 준위뿐만 아니라 전자/정공 trapping 효과를 피하기 위해 그 전자구조에 주목해야 한다. 그림 12에서와 같이 DFT를 통해 DOS를 계산함으로써 순수한 소재와 도핑된 소재의 CBM과 VBM의 위치 변화를 파악할 수 있다[59]. Kanan과 Carter는 순수한 MnO와 조성에 따른 일련의 MnO-ZnO 고체 상 용액의 밴드 edge 위치를 계산하였다[66]. 순수 MnO는 CBM에 대부분 Mn 3d와 4s 상태를 가지고 있다. 그런데 MnO와 ZnO의 1 : 1 합금을 통해 원래의 CBM 밑에 Zn 4s 상태가 생기게 되어 CBM이 낮아지는 동시에, VBM 근처에서는 전자로 채워진 Zn 3d 상태와 O 2p + Mn 3d 상태의 반발력 때문에 VBM이 살짝 올라가게 된다. 이렇듯 DFT를

통한 광촉매의 시뮬레이션 연구는 주로 도핑이나 합금을 통한 밴드갭의 크기나 밴드 edge의 위치의 조절을 통해 더 나은 소재 설계 및 예측에 초점을 맞추고 있으며, 이미 상당한 성과를 거두고 있다.

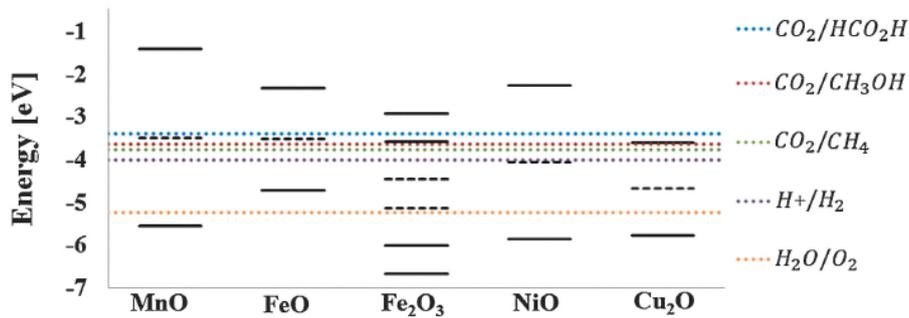


그림 17. 물분해의 산화환원 에너지 및 메탄, 메탄올, 포름산이 생성되기 위한 이산화탄소의 환원에너지와 비교되는 DFT를 통해 예측된 밴드 edge 위치(검은 실선)와 밴드갭 센터(검은 점선)[68].

6. 맺음말

이와 같이 DFT 기반 모델링 방법이 수성가스전환 반응용 촉매, Fischer-Tropsch 합성 반응용 촉매, 물분해를 위한 광촉매 등의 다양한 촉매 설계연구에 성공적으로 적용되고 있는 사례들을 살펴 보았다. 고순도의 수소를 생산하는 WGSR은 상당히 복잡한 반응경로를 지니기 때문에 그 동안 다양한 메커니즘이 제시되었지만, 어떤 메커니즘이 주된 것인지 규명하기에는 실험적으로 상당한 무리가 있었다. DFT 계산의 도입 이래 이러한 문제들에 좀 더 이론적이고 기초적인 접근이 가능해졌고 촉매에 따라 다양한 종류의 메커니즘이 선호된다는 것이 이론으로 제시되었으며, 이는 실험을 통해 입증되었다. 더불어 이론적인 지식을 바탕으로 WGSR의 활성을 예측할 인자를 찾아 원하는 물성을 가지는 촉매를 screening하여 촉매소재의 선택을 제안할 수도 있다. 이렇듯 앞으로도 DFT는 WGSR에서 기존 촉매의 문제점을 극복할 수 있는 고성능의 촉매설계 연구에 있어 그 방향을 제시하는 역할을 하게 될 것이다. FT 합성 또한 메커니즘을 비롯한 여러 부분에 대해 여전히 학계에서 완전한 일치를 얻지 못하고 있다. 그렇기 때문에 알려진 지 80년이 지났음에도 현재까지 FT 합성에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있으며, 이 중 최근 DFT를 이용하는 연구가 크게 늘어나고 있다. 앞으로 DFT 등의 이론 연구는 FT 합성을 설명하는데 있어서 합리적인 해답을 제공할 것이다. 또한, WGSR 연구와 마찬가지로 촉매활성을 예측하는 인자들을 체(sieve)로 사용함으로써 고효율의 FT 촉매를 추려내어 실험연구자들에게 제안하는 연구들도 계속적으로 진행되고 있다. 이는 촉매소재 선택의 실험적 시행착오를 크게 줄여 줄 것으로 기대된다. 물분해용 광촉매 역시 DFT를 통한 예측, 설계를 통해 그 효율을 개선시킬 수 있다. 여기서 크게 도핑 또는 합금을 통해 밴드갭 크기 및 밴드 edge 위치를 조절함으로써 광촉매 효율을 개선시킬 수 있는 방법에 대해 소개하였다. DFT를 통해 밴드갭 및 밴드 edge 위치의 정성적 예측이 상당부분 가능함에도 불구하고, 아직까지 이의 정량적인 예측에는 구조적인 제약이 있어 이를 개선하고자 하는 노력이 지속되고 있다.

마지막으로, 미국 등지의 세계 유수 대학의 화학공학과에서는 DFT를 비롯한 첨단 계산재료과학적 방법을 통한 촉매 설계연구들이 활발히 진행되고 있다. 특히, 미국은 2011년 6월 오바마 대통령의 Materials Genome Initiative를 발표 이후, 계산재료과학 또는 전산모사의 선도를 통한 Materials Innovation Infrastructure의 구축을 목표로 엄청난 예산을 투입하고 있다. 또한, 최근 High

Impact Journal에 게재된 논문들 중 계산재료과학의 선도를 통해 이루어진 논문들의 수도 급증하고 있다. 이렇듯 공학연구에 상당한 기여를 하고 있는 DFT를 비롯한 계산재료과학 기반 연구방법들이 촉매반응, 분리기술, 에너지 등의 화학공학적 문제를 해결하는 데에도 결정적인 역할을 할 수 있음에도 불구하고, 아직 이러한 접근은 한국의 화학공학계에는 매우 드문 것이 현실이다. 앞으로 이러한 상황을 극복하고 신속하고 정확한 다양한 촉매설계 및 개발을 촉진시키기 위해서는 본 연구진을 포함한 이 분야 개별연구자들의 노력뿐만 아니라 실험연구자들을 포함한 주변의 많은 관심과 지속적인 지원이 필요할 것이다.

감사의 글

이 연구는 한국과학기술연구원 주요사업 중 미래원천연구사업 위탁과제의 일부로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] J. Greeley, T.F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, *Nat. Mater.* 5 (2006) 909-913.
- [2] M. Mavrikakis, *Nat. Mater.* 5 (2006) 847-848.
- [3] H.L. Tierney, J.W. Han, A.D. Jewell, E.V. Iski, A.E. Baber, D.S. Sholl, E.C.H. Sykes, *J. Phys. Chem. C* 115 (2010) 897-901.
- [4] H.L. Tierney, C.J. Murphy, A.D. Jewell, A.E. Baber, E.V. Iski, H.Y. Khodaverdian, A.F. McGuire, N. Klebanov, E.C.H. Sykes, *Nat. Nanotech.* 6 (2011) 625-629.
- [5] C. Fiolhais, F. Noguera, M.A.L. Marques, *A Primer in Density-Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [6] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Berlin, 2001.
- [7] R.M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [8] R.G. Parr, Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [9] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045-1097.
- [10] J.M. Seminario, P.P. Politzer, *Modern Density Functional Theory - A Tool for Chemistry*, Theoretical and Computational Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [11] D.S. Sholl, J.A. Steckel, *Density functional theory : a practical introduction*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2009.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864-B871.
- [13] N. Schumacher, A. Boisen, S. Dahl, A.A. Gokhale, S. Kandoi, L.C. Grabow, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, I. Chorkendorff, *J. Catal.* 229 (2005) 265-275.
- [14] T. Bligaard, J.K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C.H. Christensen, J. Sehested, *J. Catal.* 224 (2004) 206-217.

- [15] A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1402-1414.
- [16] L.C. Grabow, A.A. Gokhale, S.T. Evans, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4608-4617.
- [17] M. Stamatakis, Y. Chen, D. Vlachos, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 24750-24762.
- [18] R.C. Catapan, A.A.M. Oliveira, Y. Chen, D.G. Vlachos, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 20281-20291.
- [19] J. Knudsen, A.U. Nilekar, R.T. Vang, J. Schnadt, E.L. Kunkes, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, F. Besenbacher, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 6485-6490.
- [20] J.A. Rodríguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1329-1332.
- [21] J.A. Rodríguez, P. Liu, J. Hrbek, M. Pérez, J. Evans, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 281 (2008) 59-65.
- [22] J.A. Rodríguez, S. Ma, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez, *Science* 318 (2007) 1757-1760.
- [23] P. Liu, *J. Chem. Phys.* 133 (2010).
- [24] A.B. Vidal, P. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 16626-16632.
- [25] P. Liu, J.A. Rodríguez, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 19418-19425.
- [26] Y. Zhai, et al., *Science* 329 (2010) 1633-1636.
- [27] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoff. Chem.* 4 (1923) 276-285.
- [28] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennstoff. Chem.* 7 (1926) 97-104.
- [29] F. Fischer, H. Tropsch, *Chem. Ber.* 59 (1926) 830-831.
- [30] M.E. Dry, *Appl. Catal. A: Gen.* 138 (1996) 319-344.
- [31] M.E. Dry, *Catal. Today* 71 (2002) 227-241.
- [32] S.B. Ndlovu, N.S. Phala, M. Hearshaw-Timme, P. Beagly, J.R. Moss, M. Claeys, E. van Steen, *Catal. Today* 71 (2002) 343-349.
- [33] P.M. Maitlis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 204-205 (2003) 54-61.
- [34] X.-Q. Gong, R. Raval, P. Hu, *Mol Phys* 102 (2004) 993-1000.
- [35] J. Cheng, X.-Q. Gong, P. Hu, C.M. Lok, P. Ellis, S. French, *J. Catal.* 254 (2008) 285-295.
- [36] J. Cheng, T. Song, P. Hu, C.M. Lok, P. Ellis, S. French, *J. Catal.* 255 (2008) 20-28.
- [37] J. Cheng, P. Hu, P. Ellis, S. French, G. Kelly, C.M. Lok, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 8858-8863.
- [38] J.T. Kummer, P.H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 5177-5183.
- [39] H. Pichler, H. Schulz, *Chem. Ing. Tech.* 42 (1970) 1162-1174.
- [40] R.C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1287-1289.
- [41] R.C. Brady, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6181-6182.
- [42] W.A.A. van Barneveld, V. Ponc, *J. Catal.* 88 (1984) 382-387.
- [43] I.M. Ciobîcă, G.J. Kramer, Q. Ge, M. Neurock, R.A. van Santen, *J. Catal.* 212 (2002) 136-144.
- [44] Z.-P. Liu, P. Hu, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 11568-11569.
- [45] J. Wilson, C. de Groot, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7860-7866.

- [46] G.A. Beitel, A. Laskov, H. Oosterbeek, E.W. Kuipers, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12494-12502.
- [47] G.A. Beitel, C.P.M. de Groot, H. Oosterbeek, J.H. Wilson, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4035-4043.
- [48] O.R. Inderwildi, S.J. Jenkins, D.A. King, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1305-1307.
- [49] I.M. Ciobîcă, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 3808-3812.
- [50] X.-Q. Gong, R. Raval, P. Hu, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 024711-6.
- [51] B. Yang, D. Wang, X.-Q. Gong, P. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 21146-21152.
- [52] M.A. Vannice, *J. Catal.* 37 (1975) 449-461.
- [53] S. Soled, E. Iglesia, S. Miseo, B. DeRites, R. Fiato, *Top. Catal.* 2 (1995) 193-205.
- [54] J. Cheng, P. Hu, P. Ellis, S. French, G. Kelly, C.M. Lok, *Top. Catal.* 53 (2010) 326-337.
- [55] F.E. Osterloh, *Chem. Mater.* 20 (2007) 35-54.
- [56] X. Du, Q. Li, H. Su, J. Yang, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 233201.
- [57] G. Shao, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6800-6808.
- [58] H. Weng, X. Yang, J. Dong, H. Mizuseki, M. Kawasaki, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 125219.
- [59] Y. Gai, J. Li, S.-S. Li, J.-B. Xia, S.-H. Wei, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 036402.
- [60] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 12086-12090.
- [61] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11414-11419.
- [62] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18985-18994.
- [63] L.L. Jensen, J.T. Muckerman, M.D. Newton, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3439-3446.
- [64] S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 8958-8981.
- [65] M. Yoshida, T. Hirai, K. Maeda, N. Saito, J. Kubota, H. Kobayashi, Y. Inoue, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 15510-15515.
- [66] D.K. Kanan, E.A. Carter, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 9876-9887.
- [67] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7851-7861.
- [68] M.C. Toroker, D.K. Kanan, N. Alidoust, L.Y. Isseroff, P. Liao, E.A. Carter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 16644-16654.