

표면열력학방법에 기초한 니켈웨리트표면의 안정성과 수증기분자의 표면흡착에 대한 연구

계윤혁, 리금철, 유철준

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새 재료부문을 발전시키지 않고서는 전자공업을 주체적으로 발전시킬수 없고 기계공업의 현대화를 실현할수 없으며 최신과학기술을 전반적으로 발전시킬수 없습니다.》

(《김정일선집》 증보판 제15권 487페이지)

최근 체적체, 분말, 박막, 나노립자형태의 니켈웨리트재료는 자기기억기, 자기공명화상, 스핀공학, 가스수감 등 여러 첨단과학기술분야에 널리 응용되고있다. 니켈웨리트결정은 공간군이 $Fd3m$ 인 면심립방정구조로서 산소4면체와 산소8면체들로 이루어져있으며 산소4면체자리들의 중심에는 Fe^{3+} 이 놓이고 산소8면체자리에는 Fe^{3+} 과 Ni^{2+} 이 골고루 분포되어있는 역스피넬형웨리트이다.[2] 웨리트결정표면은 구조적특성으로 하여 여러가지 기체분자들이 쉽게 흡착될수 있으며 가스수감에서 반도체산화물보다 선택성이 좋고 동작온도가 낮은 우점을 가지고있다.[1, 4]

우리는 니켈웨리트결정표면과 표면우에서의 분자의 흡착에 대하여 제1원리표면열력학방법을 적용하여 안정성을 논의하고 기체흡착특성에 대하여 연구하였다.

1. 니켈웨리트표면에 대한 표면열력학방법의 적용

먼저 제1원리표면열력학방법을 니켈웨리트표면에 적용하여 안정성문제를 논의하자.

표면의 안정성은 열력학적으로 볼 때 기브즈의 자유에너지를 가지고 평가한다. 산소, 철, 니켈로 이루어진 니켈웨리트표면의 자유에너지는 다음과 같다.

$$\gamma = \frac{1}{A} [G(T, P, N_{Ni}, N_{Fe}, N_{O_2}) - N_{Ni}\mu_{Ni}(T, P) - N_{Fe}\mu_{Fe}(T, P) - N_{O_2}\mu_{O_2}] \quad (1)$$

여기서 A 는 표면의 면적, G 는 표면의 기브즈자유에너지를, μ_α 와 N_α ($\alpha = Ni, Fe, O_2$)는 α 원자 혹은 분자의 화학포텐셜과 표면에 포함된 원자개수이다.

금속의 화학포텐셜을 온도와 압력에 따라 얻는것은 불가능하므로 이것들을 산소의 화학포텐셜에 의하여 표시할 필요가 있다. 니켈웨리트결정의 기브즈자유에너지가 매 성분들의 화학포텐셜들의 합으로 주어진다것을 리용하면 다음의 관계식들이 성립한다.

$$\mu_{Fe}(T, P) = \frac{1}{2} [g_{NiFe_2O_4}^{결정}(T, P) - 2\mu_{O_2}(T, P) - \mu_{Ni}(T, P)] \quad (2)$$

$$\mu_{Ni}(T, P) = g_{NiFe_2O_4}^{결정}(T, P) - 2\mu_{O_2}(T, P) - 2\mu_{Fe}(T, P) \quad (3)$$

$$\mu_{O_2}(T, P) = \frac{1}{2}[g_{NiFe_2O_4}^{결정}(T, P) - \mu_{Ni}(T, P) - 2\mu_{Fe}(T, P)] \quad (4)$$

여기서 g 는 결정고체에서 구조단위당 기브즈자유에너지이다.

철과 니켈의 화학퍼텐셜은 절대온도와 평압력에서 단결정일 때 최대가 된다. 방정식 (4)로부터 산소의 화학퍼텐셜은 철과 니켈의 화학퍼텐셜이 최대일 때 최소값을 가지며 최대값은 기체의 전에너지이다.[3]

이제 온도와 압력이 0일 때의 니켈헨리트결정형상의 기브즈자유에너지

$$\Delta G_f(0, 0) = g_{NiFe_2O_4}^{결정}(0, 0) - g_{Ni}^{결정}(0, 0) - 2g_{Fe}^{결정}(0, 0) - 2E_{O_2}(0, 0) \quad (5)$$

로부터 산소화학퍼텐셜의 범위를 표시할 수 있다.

$$\frac{1}{4}\Delta G_f(0, 0) + \frac{1}{2}E_{O_2} < \mu_{O_2}(T, P) < \frac{1}{2}E_{O_2} \quad (6)$$

$$\frac{1}{4}\Delta G_f(0, 0) < \mu_{O_2}(T, P) - \frac{1}{2}E_{O_2} = \Delta\mu_{O_2}(T, P) < 0 \quad (7)$$

산소화학퍼텐셜이 최소일 때를 산소결핍, 최대일 때를 산소풍부조건이라고 하자. 그러면 산소결핍조건에서 표면자유에너지는 식 (1)과 (4)로부터

$$\begin{aligned} \gamma_{산소결핍}(T, P) = & \frac{1}{A} \left[G(T, P, N_\alpha) - \frac{N_{O_2}}{2} g_{NiFe_2O_4}(T, P) + \right. \\ & \left. + \left(\frac{N_{O_2}}{2} - N_{Ni} \right) g_{Ni}(0, 0) + (N_{O_2} - N_{Fe}) g_{Fe}(0, 0) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

과 같이 표시된다.

유한온도, 유한압력에서 기브즈자유에너지는 1 000K까지의 온도범위에서 변화폭이 수meV/Å²이므로 고체부분의 기브즈자유에너지대신에 절대온도의 전에너지를 리용하여 근사화하면 표면자유에너지에 대한 식 (1)은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \gamma(T, P) = & \frac{1}{A} \left[E(N_\alpha) - \frac{N_{O_2}}{2} E_{NiFe_2O_4} + \left(\frac{N_{O_2}}{2} - N_{Ni} \right) E_{Ni} + (N_{O_2} - N_{Fe}) E_{Fe} \right] + \\ & + \frac{1}{4A} N_\Delta \Delta G_f(0, 0) - \frac{1}{A} N_\Delta \Delta\mu_{O_2}(T, P) \end{aligned} \quad (9)$$

여기서 N_Δ 는 니켈과 철의 화학량론조성에 따르는 금속과 산소의 원자개수의 차이이다. 니켈이 화학량론적으로 철보다 적을 때에는 $N_\Delta = N_O - 4N_{Ni}$ 이고 많을 때에는 $N_\Delta = N_O - 2N_{Fe}$ 이다. 이때 $\Delta\mu_{O_2} = 0$ 일 때에는 산소풍부조건에 해당한다.

다음으로 표면에서 기체의 흡착이 얼마나 잘 일어나는가를 나타내는 물리적량으로 흡착기브즈자유에너지를 받아들인다. 흡착기브즈자유에너지는 흡착되기 전 표면의 자유에너지와 기체흡착이 일어난 후의 자유에너지사이의 차로 정의한다.

니켈헨리트표면에서 수증기의 흡착기브즈자유에너지는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \Delta G_{NiFe_2O_4}^{흡착}(T, P) = & \gamma_{NiFe_2O_4}(T, P) - \gamma_{NiFe_2O_4-H_2O}(T, P) = \\ = & -\frac{1}{A} [G_{NiFe_2O_4-H_2O}(T, P) - G_{NiFe_2O_4}(T, P) - \Delta N_\alpha \mu_\alpha - N_{H_2O} (E_{H_2O} + \Delta\mu_{H_2O})] \end{aligned} \quad (10)$$

이것은 근사적으로 다음과 같이 쓸수 있다.

$$\Delta G_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}^{\text{흡착}}(T, P) \approx -\frac{1}{A} \Delta E_{\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}}^{\text{흡착}} + \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{A} \Delta \mu_{\text{H}_2\text{O}}(T, P) \quad (11)$$

2. 니켈웨리트 (111)표면의 안정성과 기체흡착

우리는 니켈웨리트립자의 생성과 리용에서 (111)표면이 주되는 몃을 차지한다는 실험 결과[5]에 기초하여 6가지 표면말단을 가지는 니켈웨리트 (111)표면의 실제기체조건에서의 안정성과 안정한 표면에 대한 수증기의 흡착특성을 제1원리적으로 연구하였다.

니켈웨리트 (111)표면의 안정성평가 모형화도구를 리용하여 니켈웨리트결정을 [111]방향으로 절단하여 6가지의 각이한 니켈웨리트 (111)표면을 얻고 15 Å의 진공층을 삽입하여 판초세포를 만든다. 제1원리계산프로그램으로는 초유연의포텐살평면파코드인 VASP 5.2를 리용하였다. 교환-상관범함수로 PBE-GGA를, 브릴루앙구역적분을 위한 특수점들은 (4×4×1)로, 절단에에너지는 400eV로 하였다. 자체모순없는 순환오차를 10⁻⁴으로 정하고 원자변위결음을 0.2 Å으로 정하였으며 헬만-파인만힘이 0.02eV/Å보다 작아질 때까지 완화를 진행하였다. 완화층은 아래웃면에서 각각 6개 층으로 정하였다.

니켈웨리트, 철, 니켈, 산소의 전에너지계산 판초세포모형에서보다 원자개수가 작으므로 계산의 정확성을 높이기 위하여 절단에energi를 450eV로 설정하였다.

화학포텐살에 따르는 표면자유에너지계산 계산된 표면모형의 전에너지와 니켈웨리트 결정, 철, 니켈결정의 전에너지, 산소기체의 전energi를 리용하여 산소결핍조건에서와 산소풍부조건에서 표면자유energi를 계산하고 식 (9)를 리용하여 표면에energi변화곡선을 얻는다. 이때 A=34.778 1 Å², ΔG_F(0, 0)=−11.243 2eV이다.

표 1에서는 표면형에 따르는 전에너지들과 모형에 포함된 원자들의 개수를 보여주었다.

산소의 화학포텐살에 따르는 표면자유energi는 그림과 같다.

표 1. NiFe₂O₄(111)판초세포의 전에너지

표면형	E/eV	원자수/개		
		Fe	Ni	O
Fe ₄₋₁	−256.392 1	12	5	24
Ni ₈ -Fe ₄	−264.717 2	12	7	24
Ni ₈ -Fe ₈	−273.962 0	14	7	24
O ₁	−235.765 5	10	5	24
O ₂	−236.701 7	10	5	24
Fe ₄₋₂	−274.014 7	14	7	24

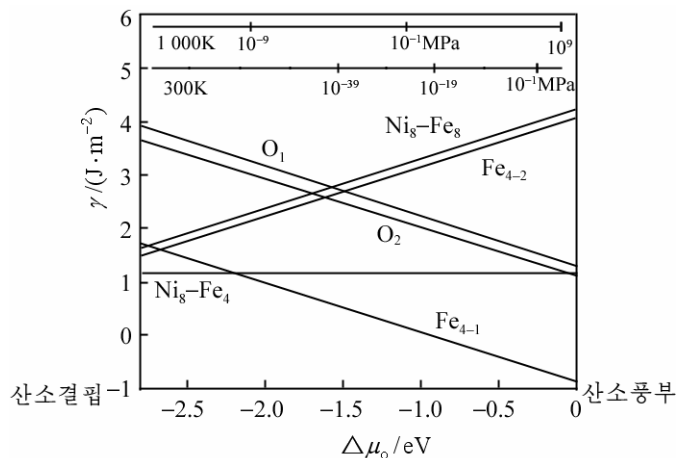


그림. 산소의 화학포텐살에 따르는 표면자유에너지

그림에서 보는바와 같이 산소의 화학포텐살의 가능한 구간에서 4면체빈틈에 위치한 철로 이루어진 Fe₄₋₁표면과 8면체빈틈에 있는 니켈과 4면체빈틈의 철로 이루어진 Ni₈-Fe₄

표면이 가장 안정하다. 산소결핍조건으로 다가가면서 $\text{Ni}_8\text{-Fe}_4$ 표면이 안정하고 산소풍부조건으로 가면서 Fe_{4-1} 표면이 보다 안정해진다. 두 선이 사귀는 점에서의 조건은 $T=1\ 000\text{K}$, $P=10^{-14}\text{MPa}$ 이다. 그림으로부터 산소풍부조건에서 O_2 표면이 $\text{Ni}_8\text{-Fe}_4$ 표면보다 안정화될 수 있다는것을 알수 있다.

Fe_{4-1} 표면과 $\text{Ni}_8\text{-Fe}_4$ 표면이 가장 안정하다는 결과는 표면에에너지에 대한 정성적인 평가와 잘 맞는다. 표면에에너지가 큰가 작은가는 표면이 극성을 띠었는가 안띠었는가에 크게 관계된다. 일반적으로 체적체를 절단하여 표면을 생성할 때 수직방향으로의 병진대칭성이 파괴되고 결합이 끊어지며 표면은 극성을 띠게 된다. 6가지 표면에 대하여 볼 때 모두가 극성표면이지만 그중 결합이 끊어진 개수가 적은것이 Fe_{4-1} 표면과 $\text{Ni}_8\text{-Fe}_4$ 표면이다. Fe_{4-1} 표면은 4면체자리에 놓인 철의 4개의 결합팔가운데서 옷방향으로 놓인 1개만 끊어졌다. 그러므로 바깥층의 완화가 약하게 일어날것이며 안정하게 된다.

수증기의 흡착특성 가장 안정한 Fe_{4-1} 표면과 $\text{Ni}_8\text{-Fe}_4$ 표면에 대하여 수증기가 분자 혹은 해리흡착된 구조를 모형화하고 수증기분자와 판초세포의 전에너지기를 앞에서와 같은 계산파라미터로 제1원리적으로 계산하였다.

표 2에 수증기의 분자 및 해리흡착에너지계산결과를 선행값과 함께 보여주었다.

표 2. 니켈헨리트표면에서 수증기의 분자 및 해리흡착에너지

종류		Fe_{4-1} 표면		$\text{Ni}_8\text{-Fe}_4$ 표면		H_2O
		분자	해리	분자	해리	
계산값	E^{OK}/eV	-269.142 7	-269.383 9	-277.769 1	-277.929 0	13.727 1
	$\Delta E_{\text{흡착}}$	-0.986 1	-1.227 3	-0.847 7	-1.007 6	-
선행값[5]	$\Delta E_{\text{흡착}}$	-	-1.11	-	-2.30	-

표 2에서 보는바와 같이 두가지 표면(Fe_{4-1} 표면과 $\text{Ni}_8\text{-Fe}_4$ 표면)에 대하여 분자흡착에너지보다 해리흡착에너지가 더 작다. 즉 이 표면들에서 수증기가 흡착될 때에는 해리흡착을 한다. 같은 해리흡착이라고 하여도 Fe_{4-1} 표면의 해리흡착에너지가 $\text{Ni}_8\text{-Fe}_4$ 표면의 해리흡착에너지보다 0.22eV만큼 더 작으며 따라서 Fe_{4-1} 표면에서의 수증기흡착이 더 잘 일어난다고 볼수 있다.

우리의 계산값이 선행값과 흡착경향성이 모순되게 얻어진것은 계산상편리를 위하여 대칭성이 낮은 Imma공간군으로 니켈헨리트체적체를 만든데로부터 $\text{Ni}_8\text{-Fe}_4$ 표면에서 해당하는 구조가 달라졌기때문이다. 다시말하여 우리가 모형화한 $\text{Ni}_8\text{-Fe}_4$ 표면은 니켈이 8면체자리에 있고 산소가 4면체자리에 있는 구조의 표면이지만 Fd3m공간군으로부터 얻어진 선행연구[5]의 모형은 8면체자리에 니켈대신 철이 있는 구조이다.

맺 는 말

제1원리표면열역학방법을 니켈헨리트재료에 적용하는 공식을 유도하고 (111)표면의 가능한 6가지 모형의 표면에 대하여 산소화학퍼텐셜에 따르는 표면자유에너지그래프를 얻었다. 안정한 니켈헨리트 (111)표면에서의 수증기의 흡착에너지를 계산하고 분자흡착에 비하여 해리흡착이 더 안정하다는것을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] C. V. G. Reddy et al.; Sensors and Actuators, B 55, 90, 1999.
- [2] A. Walsh et al.; Phys. Rev., B 76, 165119, 2007.
- [3] K. Reuter et al.; Phys. Rev., B 65, 035406, 2002.
- [4] J. Rogal et al.; Phys. Rev., B 69, 075421, 2004.
- [5] P. V. Kumar et al.; J. Phys. Chem., C 117, 5678, 2013.

주체104(2015)년 12월 5일 원고접수

**Stability of NiFe_2O_4 Surface and the Adsorption of H_2O
using Surface Thermodynamics**

Kye Yun Hyok, Ri Kum Chol and Yu Chol Jun

Recently ferrite materials are admitted as good candidates for gas sensors.

Especially nanocrystalline NiFe_2O_4 known to exhibit inverse spinel structure is used as a gas sensing element at room temperature.

To clarify the gas sensing mechanism on the ferrite surface, we firstly investigated the stability of 6 terminals of NiFe_2O_4 (111) surface by using ab-initio surface thermodynamics. And molecular and dissociative adsorption energy of H_2O on the most stable surface was also calculated to show that dissociative adsorption was more favourable.

Key words: NiFe_2O_4 , ab-initio surface thermodynamics, gas sensor, adsorption