

Ti₂O₃표면우에서 산소-질소치환과정에 대한 제1원리적연구

리문혁, 김경일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 현실에 튼튼히 발을 붙이고 사회주의건설의 실천이 제기하는 문제들을 연구대상으로 삼고 과학연구사업을 진행하여야 하며 연구성과를 생산에 도입하는데서 나서는 과학기술적문제들을 책임적으로 풀어야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 492페이지)

이산화티탄(TiO₂)은 빛촉매, 빛전지재료 등으로 널리 리용된다.[1] 그러나 TiO₂은 금지띠가 넓은것으로 하여 자외선대역의 빛만을 흡수하며 따라서 빛흡수율이 높지 못하다. 빛흡수를 증대시키기 위하여 금지띠폭을 줄여 흡수대역을 보임빛대역으로 이동시키는것이 필요하며 이를 위하여 질소, 탄소, 붕소, 류황, 린, 불소, 염소, 브롬을 비롯한 여러가지 혼입물을 혼입하는 방법이 나오게 되었다. 이 원소들중에서 질소는 산소와 원자크기가 비슷하고 이온화에너지가 작으며 안정성이 높은것으로 하여 혼입물로 많이 리용된다.[2]

그러나 TiO₂에 첨가할수 있는 질소의 혼합비율은 최대로 15%정도이며[3] 따라서 TiO₂에 질소를 혼입하는 방법으로는 보임빛대역에서의 흡수율을 현저히 높이지 못한다. 질소혼입비율을 높이기 위하여 아산화티탄(Ti_nO_{2n-x})에 질소를 혼입하는 방향에서 연구가 진행되고있다.[4] 우리는 아산화티탄의 한가지 종류인 Ti₂O₃에 대하여 (001), (011), (111)표면우에서 산소가 질소로 치환되는 과정에 대한 운동학적연구를 진행하였다.

모든 계산은 SIESTA[5]를 리용하여 진행하였으며 노름보존의포텐샬과 DZP형태대를 리용하고 CA(LDA)교환상관범함수를 리용하였다.

계산을 간단히 하기 위하여 Ti₂O₃육방결정을 등면체결정으로 넘기고 이 결정에 대하여 낮은 지수표면 즉 (001), (011), (111)표면을 얻는다. 주기적경계를 통한 윗표면과 아래표면사이의 호상작용을 없애기 위하여 30 Å의 진공층을 놓는다. 표면우에서 5 Å정도 떨어진 곳에 질소분자가 배치된 상태를 반응물상태로, 윗표면의 2개 산소원자가 질소원자로 치환되고 치환된 산소분자가 표면으로부터 5 Å정도 떨어진 곳에 배치된 상태를 생성물상태로 하여 초기반응경로를 구성하였다. NEB방법[6]을 리용하여 반응경로최적화를 진행하고 산소-질소치환과정에 대한 반응경로를 생성하였다. 얻어진 반응경로를 그림 1에 보여주었다. (001)표면우에서 질소분자는 우선 산소원자와 결합하고 다음에 티탄원자와 배위결합을 이루며 이때 산소원자와 티탄원자의 배위결합이 끊어지고 최종적으로 산소분자가 표면에서 탈착된다. (011)표면우에서 질소분자는 티탄원자와 배위결합을 이루며 다음에 매 질소원자는 티탄원자와 배위결합을 이루고있는 산소원자와 결합한다. 후에 매 질소원자는 산소원자의 위치를 차지하며 치환된 산소원자는 표면에서 탈착된다. (111)표면우에서 우선 산소원자들은 표면에서 탈착되어 산소분자로 결합한다. 다음에 표면으로부터 약간 떨어진 곳에서 산소원자와 질소원자는 서로 결합하여 2개의 NO분자를 형성한다. 2개의 NO분자는 다시 산소분자와 질소분자로 재형성된다. 최종적으로 질소분자가 표면에 흡착된다.

이상의 사실로부터 (001)표면과 (011)표면우에서 산소-질소치환과정은 티탄원자와의 배위결합을 보존하면서 진행되고 (111)표면우에서의 치환과정은 표면으로부터 약간 떨어진 곳에서 일어나며 따라서 티탄원자와의 배위결합이 끊어진다. 즉 (001)표면과 (011)표면우에서 산소-질소치환과정은 (111)표면우에서의 치환과정보다 쉽게 일어난다.



그림 1. Ti_2O_3 의 (001), (011), (111)표면우에서 산소-질소치환과정에 대한 반응경로

그러면 보다 구체적으로 에너지적견지에서 반응경로를 고찰하여보자. 그림 2에 (001), (011), (111)표면우에서 반응경로에 따르는 DFT전에너지곡선을 보여주었다.(반응경로는 반응단계에 따라 0~1.0으로 규격화하였음) 여기서 $\text{O}_2\text{-N}_2$ 과정은 표면우에서 산소-질소치환과정, $\text{O}_2\text{-VO}_2$ 과정은 표면우에서 산소가 탈착되는 과정, $\text{VO}_2\text{-N}_2$ 과정은 산소결핍 표면우에 질소가 흡착되는 과정이다.

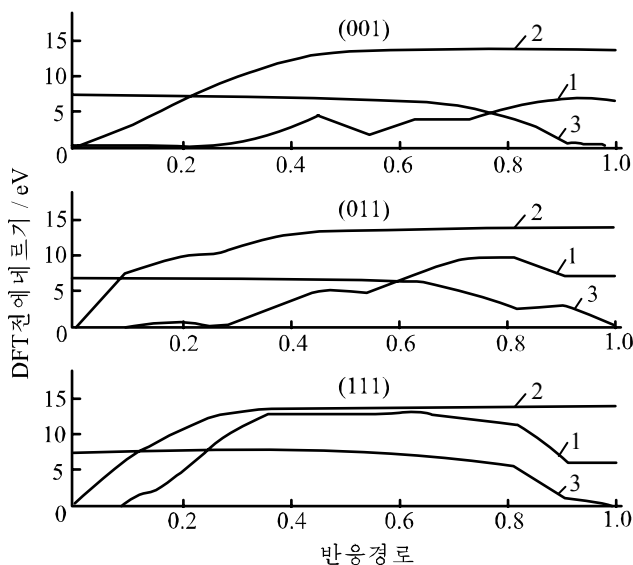


그림 2. (001), (011), (111)표면우에서 반응경로에 따르는 DFT전에너지곡선

1, 2, 3은 각각 $\text{O}_2\text{-N}_2$, $\text{O}_2\text{-VO}_2$, $\text{VO}_2\text{-N}_2$ 과정

표면우에서 산소-질소치환과정을 산소탈착과정과 질소흡착과정의 두 단계로 나누어

고찰할수 있다. 그림 2에서 보는바와 같이 산소탈착과정의 반응경로에너지는 증가하며 질소흡착과정의 반응경로에너지는 감소한다. 이것은 산소-질소치환과정을 두 단계로 나누어 고찰하는 경우 과도상태는 산소가 표면우에서 탈착된 상태이며 이때의 에너지가 활성화에너지로 된다는것을 보여준다. 그림 2에서는 또한 (001), (011), (111)표면우에서 O₂-N₂과정의 활성화에너지가 O₂-VO₂, VO₂-N₂의 두 단계과정의 활성화에너지보다 낮다는것을 보여준다. 이것은 표면우에서 산소-질소치환과정이 산소탈착과 질소흡착의 두 단계로 진행되는것이 아니라 동시에 진행되는 반응이라는것을 보여준다. 또한 그림 2로부터 (001)표면과 (011)표면우에서는 O₂-N₂과정의 활성화에너지가 두 단계과정의 활성화에너지보다 현저히 낮지만 (111)표면우에서는 약간의 차이를 가진다는것을 알수 있다. 이것은 (001)표면과 (011)표면우에서의 산소-질소치환과정이 티탄원자와의 배위결합을 보존하면서 진행되지만 (111)표면우에서는 배위결합이 파괴되면서 많은 에너지를 요구하는 사정과 관련된다.

맺 는 말

1) (001)표면과 (011)표면우에서 산소-질소치환과정에 티탄원자와의 배위결합은 보존되지만 (111)표면우에서는 티탄원자와의 배위결합이 파괴되므로 (001)표면과 (011)표면우에서는 (111)표면우에서보다 치환이 쉽게 일어난다.

2) (001), (011), (111)표면우에서 산소-질소치환과정은 산소탈착과 질소흡착의 두 단계로 나누어 진행되는것이 아니라 동시에 진행되는 과정이다.

참 고 문 헌

- [1] M. J. Powell et al.; Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1, 1, 2014.
- [2] H. Li et al.; Applied Surface Science, 344, 112, 2015.
- [3] T. L. Chen et al.; Journal of Physics D: Applied Physics, 41, 062005, 2008.
- [4] A. Marzouk et al.; Journal of Physical Chemistry, A 118, 561, 2014.
- [5] J. M. Soler et al.; Journal of Physics: Condensed Matter, 14, 2745, 2002.
- [6] G. Henkelman et al.; Journal of Chemical Physics, 113, 9978, 2000.

주제108(2019)년 9월 5일 원고접수

Ab Initio Study of Oxygen-to-Nitrogen Substitution on Ti₂O₃ Surface

Ri Mun Hyok, Kim Kyong Il

We simulated oxygen-to-nitrogen substitution on Ti₂O₃ (001), (011) and (111) surfaces. Our result shows that this process is subject to take place on (001) and (011) surfaces than (111) surface, and it is not two-step process consisting of oxygen desorption and nitrogen adsorption but a direct process.

Keywords: Ti₂O₃, oxygen-to-nitrogen substitution, ab initio