

이류화몰리브덴-그래핀 및 산화그래핀복합재료의 전자상태에 대한 제 1 원리적연구

리철혁, 유철준

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《정보산업, 나노산업, 생물산업과 같은 첨단기술산업을 대대적으로 창설하여 나라의 경제발전에서 첨단기술산업이 차지하는 비중과 중추적역할을 높여나가야 합니다.》

최근에 수소생산원가가 제일 적게 드는것으로 하여 물분해수소발생빛촉매에 대한 연구[1]가 활발히 진행되고있다.

MoS₂은 물분해수소발생빛촉매로서 적합한 에네르기적요구조건을 만족시키며 여기에 높은 전기전도성을 가진 그래핀을 결합시키면 MoS₂의 수소발생효율을 더욱 높일수 있다 [2]는것이 알려져있다.

본문에서는 제1원리적방법으로 물분해수소발생빛촉매인 MoS₂-그래핀(G) 및 MoS₂-산화그래핀(GO)복합재료의 전자상태밀도와 띠구조계산을 진행하고 이에 기초하여 전자 상태에 대한 해석을 진행하였다.

계 산 방 법

제1원리노름보존의포텐샬국부토대프로그램(SIESTA4.1-b3)을 리용하여 구조최적화를 진행하고 이에 기초하여 전자상태밀도와 띠구조를 계산하였다.

이때 전자의 파동함수는 국부토대인 의원자궤도(PAO)들에 의해서

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^P \sum_{I=1}^M c_{i\mu}^I \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \quad (1)$$

와 같이 전개된다. 여기서 P 는 원자당 토대함수들의 수, M 은 계에서 원자들의 수이며 토대함수 $\phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$ 와 대응하는 전개결수 $c_{i\mu}^I$ 에서 첨자 μ 는 궤도들의 형, I 는 중심을 나타낸다.

그러면 콘-삼방정식은 다음과 같은 고유값방정식으로 된다.

$$\sum_{\nu=1}^P \sum_{J=1}^M (H_{\mu\nu}^{IJ} - \varepsilon_J S_{\mu\nu}^{IJ}) c_{\mu\nu}^{IJ} = 0 \quad (2)$$

여기서 중첩행렬은

$$S_{\mu\nu}^{IJ} = \langle \phi_{\mu}^I | \phi_{\nu}^J \rangle = \int d\mathbf{r} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_J) \quad (3)$$

이며 밀도행렬과 하밀토니안행렬은 다음과 같다.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mu, \nu=1}^P \sum_{I, J=1}^M n_{\nu\mu}^{IJ} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_J), \quad n_{\nu\mu}^{IJ} = n_{\mu\nu}^{IJ*} = \sum_{i=1}^N c_{i\nu}^I c_{i\mu}^{I*} \quad (4)$$

$$H_{\mu\nu}^{IJ} = h_{\mu\nu}^{IJ} + V_{XC\mu\nu}^{IJ} + \sum_{\gamma, \delta=1}^P \sum_{K, L=1}^M n_{\delta\gamma}^{LK} \langle \mu\gamma | \nu\delta \rangle \quad (5)$$

하밀토니안행렬 식 (5)에서 $h_{\mu\nu}^I$ 는 하트리항으로서

$$h_{\mu\nu}^I = \langle \phi_\mu^I | \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \sum_{K=1}^M V_K(\mathbf{r} - \mathbf{R}_K) \right] | \phi_\nu^J \rangle$$

로 표시되며 $V_{XC\mu\nu}^I$ 는 교환상관항이다. 또한 마지막항에서 $\langle \mu\gamma | \nu\delta \rangle$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} \langle \mu\gamma | \nu\delta \rangle &= \langle \phi_\mu^I \phi_\gamma^K | \hat{v}_2 | \phi_\nu^J \phi_\delta^L \rangle = \\ &= \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\phi_\mu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \phi_\gamma^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_K) \phi_\nu(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_J) \phi_\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_L)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned}$$

여기서 V_K 는 전자와 \mathbf{R}_K 에 위치한 핵사이의 호상작용항이다.

교환-상관에너지범함수로서 GGA-PBE를 리용하고 토대는 분극을 포함한 2중토대인 DZP를 리용하였으며 반 데르 발스호상작용은 DFT-D2방법으로 고려하였다. 계산에서 k 점그물은 $12 \times 16 \times 1$ 로, 에너지를 절단반경은 300Ry로 주었다.

계산결과 및 해석

복합재료를 형성하기 전 MoS_2 과 그래펜재료들의 띠구조 및 상태밀도를 먼저 계산하였다.(그림 1, 2)

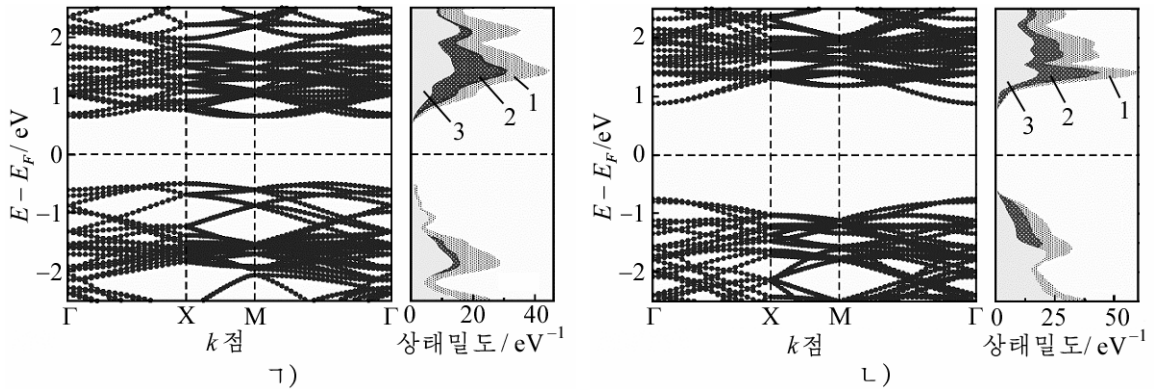


그림 1. 체적체 MoS_2 (Γ)과 단층체 MoS_2 (L)의 띠구조와 상태밀도

1-전체, 2-Mo, 3-S

그림 1에서 알수 있는바와 같이 체적체 MoS_2 의 경우 간접이행이던 금지띠가 단층체로 넘어가면서 직접띠로 이행한다. 또한 금지띠너비 역시 체적체의 경우 1.1eV로부터 단층체의 경우 1.65eV로 넘어가는데 이 값은 실험값[3] 1.8eV와 비교적 잘 일치한다. 금지띠 계산결과로부터 물분해촉매재료로서는 단층체가 적합하다는 결론을 내릴수 있다. 또한 단층체와 체적체에 대한 상태밀도해석결과 값전자띠는 체적체의 경우 S원자, 단층체의 경우 Mo원자의 상태들이 기본적인 기여를 한다는것을 알수 있다.

그래펜띠구조계산결과 그래펜의 기본특징인 디랙의 추들이 얻어졌으며 추의 끝점들은 정확히 페르미준위에서 맞닿아있다. 한편 산화그래펜의 경우에는 그래펜층의 π 전자들이 산소원자의 에폭시기형성에 참가하는것으로 하여 1.25eV의 금지띠가 존재한다는것

을 알 수 있다.(그림 2)

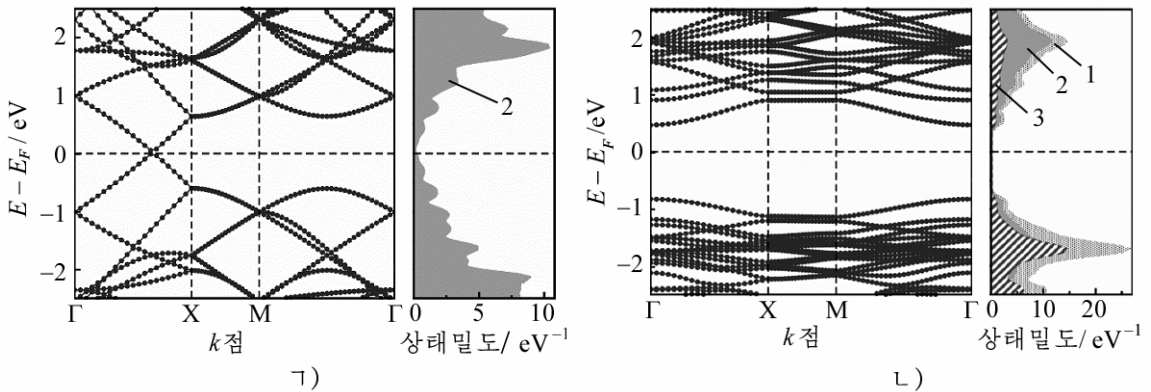


그림 2. 그래펜(㉠) 및 산화그래펜(㉡)의 띠구조와 상태밀도
1-전체, 2-C, 3-O

단층체 MoS_2 과 그래펜 및 산화그래펜의 복합재료를 형성한 후의 띠구조와 상태밀도를 그림 3, 4, 5에 보여주었다.

그림 3의 ㉠)로부터 알 수 있는바와 같이 그래펜이 단층체 MoS_2 과 결합될 때 그래펜의 띠구조상특징인 디랙의 추가 그대로 유지되었다. 이것은 MoS_2 과의 결합이 그래펜의 전자상태에는 큰 영향을 미치지 않는다는것을 보여준다. 그러나 MoS_2 의 금지띠너비는 복합재료를 형성하기 전에 1.65eV였던것이 1.3eV로 줄어들었는데 이것은 복합재료모형을 구성할 때 존재하는 살창크기불일치효과와 반 데르 발스호상작용으로 인한 결과로 해석할 수 있다.

한편 MoS_2 /산화그래펜복합체(그림 3의 ㉡)의 경우 MoS_2 의 금지띠너비는 0.9eV로 더 줄어들는데 그것은 산화그래펜과 MoS_2 의 살창크기불일치효과가 더 크기때문이다.

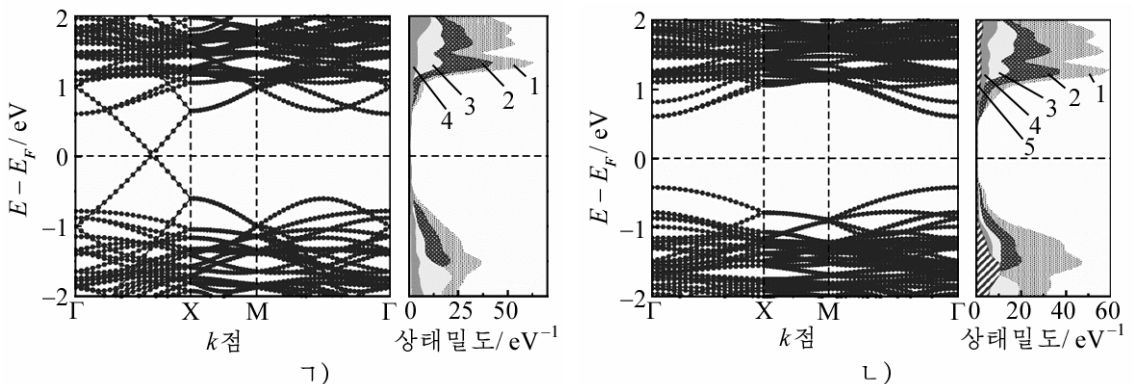
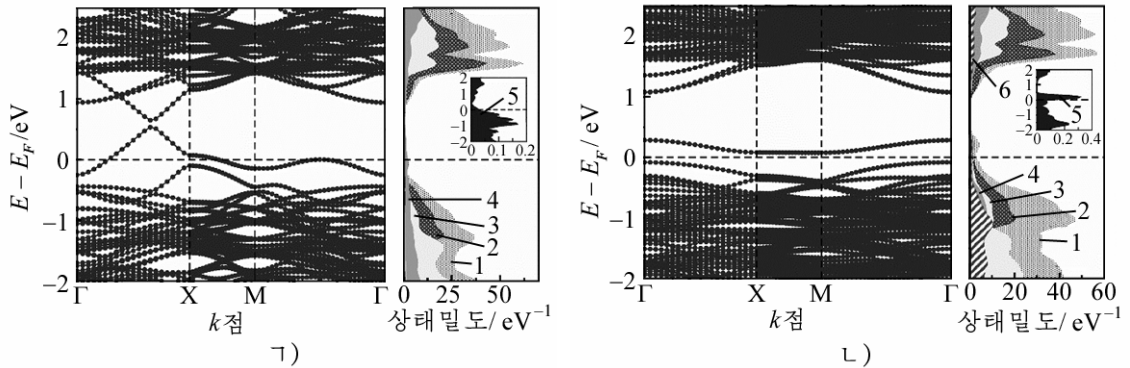
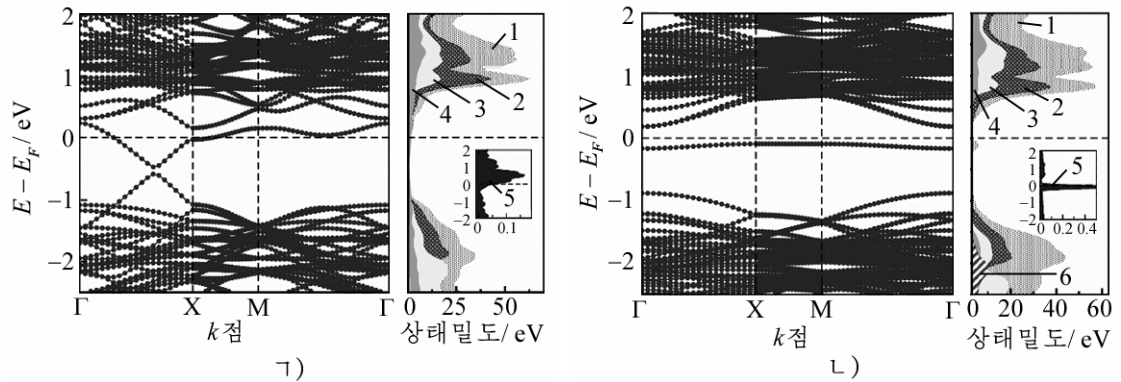


그림 3. MoS_2 -G(㉠)와 MoS_2 -GO(㉡)의 띠구조 및 상태밀도
1-전체, 2-Mo, 3-S, 4-C, 5-O

질소와 붕소가 첨가된 그래펜 및 산화그래펜과 MoS_2 이 복합재료를 형성한 경우 n형 혼입물과 p형 혼입물에 의한 띠구조특성이 뚜렷이 나타난다.(그림 4, 5)

그림 4. MoS₂-BG(㉠)와 MoS₂-BGO(㉡)의 띠구조 및 상태밀도

1-전체, 2-Mo, 3-S, 4-C, 5-B, 6-O

그림 5. MoS₂-NG(㉠)와 MoS₂-NGO(㉡)의 띠구조 및 상태밀도

1-전체, 2-Mo, 3-S, 4-C, 5-N, 6-O

붕소가 첨가된 그래핀과 MoS₂이 결합될 때 값전자띠가끼이에 띠개준위가 형성되며 이러한 특성은 산화그래핀복합체의 경우 더 명백히 나타난다. 마찬가지로 질소가 첨가되는 경우 전도띠가끼이에 띠개준위가 형성된다.

일반적으로 혼입물준위들은 빛발생된 전하나르개들을 재결합시키는 재결합중심으로 되지만 이 경우에는 혼입물준위들에 의해 MoS₂층으로부터 그래핀층으로의 나르개굴통로가 형성되므로 빛전자들의 이동이 촉진되며 결국은 수소발생빛촉매의 성능이 강화된다고 볼수 있다.

주목되는것은 또한 혼입물이 첨가되지 않은 그래핀복합체의 경우 맞붙었던 띠가 혼입물원소가 첨가된 그래핀복합체의 경우에는 0.2eV정도 벌어지는것이다. 이것은 선행연구결과[4]와도 일치한다.

맺는 말

1) 물분해수소발생빛촉매인 MoS₂의 띠구조와 상태밀도계산을 통하여 빛촉매로는 체적체보다 단층체가 적합하며 그래핀 및 산화그래핀과 복합재료를 형성하면 MoS₂의 금지띠너비가 작아진다.

2) MoS_2 이 그래펜복합체를 형성하여도 그래펜의 전자상태는 거의나 영향을 받지 않는다.

3) 그래펜에 질소 혹은 붕소가 첨가되는 경우 주개 및 받개준위가 형성되어 빛촉매 성능이 강화된다.

참 고 문 헌

- [1] P. Sen et al.; J. Phys. Chem. Lett., 11, 3192, 2020.
- [2] X. Zou et al.; J. Phys. Chem. Lett., 11, 1644, 2020.
- [3] T. F. Heinz et al.; Phys. Rev. Lett., 105, 136805, 2010.
- [4] R. K. Biroju et al.; ACS Energy Lett., 2, 1355, 2017.

주체109(2020)년 9월 5일 원고접수

First Principles Study on Electronic States of MoS_2 -Graphene and Graphene Oxide Complexes

Ri Chol Hyok, Yu Chol Jun

In this paper we found that the monolayer MoS_2 is more favourable for photocatalysis of water-splitting hydrogen production than the bulk MoS_2 through the calculation of their band structures and density of states. It was also found that the formation of MoS_2 /graphene or graphene oxide complexes leads to reduction of band gap of MoS_2 layer and barely affects the electronic state of graphene. Moreover, adding N or B to graphene forms the acceptor and donor levels and photocatalytic performance increases.

Keywords: first principles calculation, MoS_2 , water-splitting hydrogen production