

양자 역학을 이용한 Pt - CO 반응 모델 해석

A first principle study of Pt-CO reaction

*조구영¹, 하승범¹, 윤정훈¹, 조맹효¹, #차석원¹

*G. Y. Cho¹, S. B. Ha¹, J. H. Yun¹, M. H. Cho, #S. W. Cha(swcha@snu.ac.kr)¹

¹ 서울대학교 기계항공공학부

Key words : Quantum simulation, VASP, Pt, CO

1. Introduction

지구 온난화의 가속화 및 각종 환경오염으로 인한 각국의 환경규제 강화로 자동차 배기가스 또한 최근 들어 큰 이슈가 되고 있다. 자동차 배기가스를 줄이기 위하여 하이브리드 자동차 및 고분자막 연료 전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cells) 자동차등이 연구되고 있으며, 배출되는 배기가스를 정화시키기 위한 연구도 진행되고 있다.

자동차 배기가스를 정화시키는 촉매 변환기는 백금, 팔라듐, 로듐 등의 전이금속을 사용하여 만들어진다. 이러한 전이금속 표면에서의 일산화탄소 산화반응은 촉매를 이용한 일산화탄소 제거 반응에서 가장 기초가 되는 반응이다. 여러 종류의 전이금속 중에서 백금이 가장 촉매 반응을 활발히 일으키고 자동차 촉매 변환기와 각종 화학공업에서도 널리 사용되는 금속이다. 백금 표면에서의 일산화탄소 산화반응은 그 특유의 중요성 및 특수성으로 인하여 오래전부터 Low Energy Electron Diffraction(LEED)^{1,2}, 와 Electron Energy Loss Spectroscopy(EELS)³등의 기법을 활용한 많은 실험이 진행되어 왔다.

또한 전이 금속 표면에서의 촉매 반응 simulation관련 연구도 활발하게 진행되어 왔다. 과거 수치 해석적 방법을 통한 simulation이 주를 이루었으나, 최근 들어 관련 학문 및 컴퓨터의 성능향상으로 인하여 분자 수준 및 그 하위 수준인 양자역학 수준에서의 simulation을 통한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{4,5}

양자역학 및 분자동역학 수준에서 전이 금속 표면의 촉매 반응 simulation하기 위한 모델로 Langmuir - Hinshelwood 모델과 Eley - Rideal 모델이 있으며, 이중 Langmuir - Hinshelwood 모델이 널리 받아들여지고 있다. Langmuir - Hinshelwood 모델에 따르면 일산화탄소 분자가 확산에 의해 백금 촉매 표면에 흡착되고, 흡착이 이루어진 상태에서 촉매반응을 거쳐서 이산화탄소를 형성 후 탈착되게 된다. 이는 Fig 1과 같다.

본 연구에서는 Langmuir - Hinshelwood 모델을 이용하여 양자역학 수준에서 Density Functional Theory(DFT) 계산 프로그램을 이용하여 백금 표면에서 일어나는 일산화탄소 촉매 반응을 simulation 하였다.

2. Calculation Methods

DFT 계산을 위한 프로그램으로 Vienne Ab-initio Simulation Package(VASP⁶)를 이용하였다. VASP는 Kohn-Sham 방정식을 평면파의 중첩으로 확장하여 풀어내는 프로그램으로서 양자역학 수준 simulation에 많이 이용되고 있다. 이온들과 전자의 상호작용을 묘사하기 위하여 Projected Augmented Wave(PAW) 방법을 사용하였고, Exchange functional 로서 Generalized Gradient Approximation(GGA)를 사용하였다.

백금 촉매 표면의 일산화탄소 촉매반응을 묘사하기 위하여

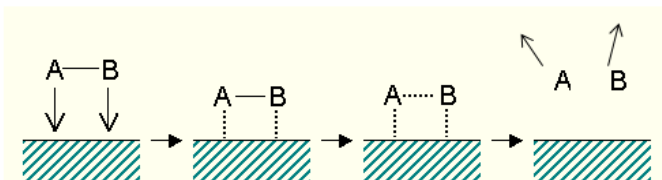


Fig 1. Catalytic surface reaction mechanism : Langmuir - Hinshelwood model

각각 5개와 9개의 백금 원자로 이루어진 백금 클러스터를 생성한 후 일산화탄소가 흡착할 때 필요한 에너지를 구했다.

일산화탄소의 흡착에너지는 백금 클러스터와 일산화탄소가 결합한 전체 에너지와 각각 백금 클러스터의 에너지 및 일산화탄소의 결합에너지의 차이를 이용하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Delta E = E_{total} - (E_{cluster} + E_{CO}) \quad (1)$$

3. Simulation

일산화탄소가 백금 클러스터에 흡착되는 에너지를 구하기 위하여 우선 각각 일산화탄소와 백금 클러스터를 simulation 하였다.

일산화탄소의 경우 탄소 원자와 산소 원자사이의 거리가 1.128Å이다. 이를 VASP에서 하나의 탄소원자와 산소원자를 위치시켜서 일산화탄소를 생성한 후, 이웃한 일산화탄소 분자와 충분한 거리(10Å)를 줘서 simulation 해보면 최종적으로 탄소 원자와 산소 원자 사이 1.143Å의 결합거리 및 -14.77955eV의 자유에너지를 얻게 된다. VASP를 통한 DFT simulation 결과는 실험 결과의 탄소와 산소 원자 결합 거리와 비교하여 0.015Å의 결합거리차이를 보이지만, 충분히 목인할 수 있는 범위의 작은 값이라 할 수 있다. 또한 두 원자 사이의 거리가 실험값에 근접하게 나왔으므로 일산화탄소 분자 1개의 자유에너지인 -14.77955eV도 충분히 실험값에 근접한 결과라고 생각할 수 있다.

다음으로 각각 5개와 9개의 백금 원자로 이루어진 백금 클러스터를 생성하였다. 클러스터를 생성할 때, 초기 위치는 백금의 격자상수인 3.92Å의 거리를 갖도록 생성하였다. 또한 각 클러스터를 생성할 때, 인접한 클러스터와의 상호작용을 확인하기 위하여 5개의 백금으로 이루어진 Pt 5 클러스터들 사이의 거리를 변화시키면서 클러스터를 구성하는 원자들 사이의 거리가 어떻게 변화하는지를 구하였다.

각기 5개와 9개의 백금 원자로 이루어진 클러스터의 초기 위치는 Fig 2에 나온 것처럼 백금 격자의 (100)면을 모사하여 위치시켰다.

4. Results and Discussion

우선 각 클러스터들이 얼마나 멀리 있어야 서로 영향이 없음을 알기 위하여 Pt 5 클러스터들 사이의 거리를 변화시키면서 클러스터를 구성하고 있는 최 외곽 백금 원자들 사이의 거리를 측정하였다.

우선 동일한 초기 위치를 갖는 백금 원자 5개로 이루어진 Pt 5 클러스터를 구성한 후 이웃한 Pt 5 클러스터들 사이의 거리를 10Å부터 6Å까지 변화시키면서 클러스터의 최 외곽 백금 원자들 사이의 거리를 측정하여 그 결과를 Table 1.과 Fig 3.에 정리하였다.

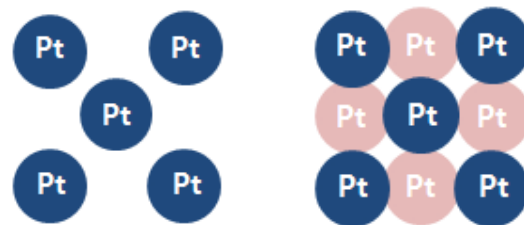


Fig 2. Pt 5 and Pt 9 cluster

Table 1. Pt - Pt distance at Pt 5 cluster

이웃 cluster와의 거리	최 외곽 Pt-Pt 거리
10	3.4083
8	3.3648
6	3.5443

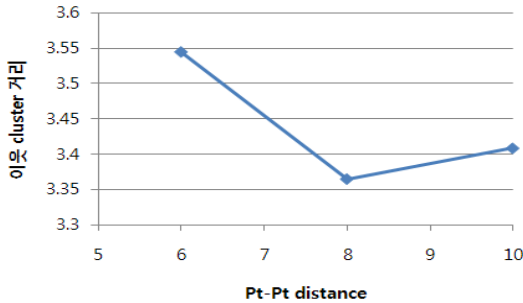


Fig 3. Pt-Pt distance at Pt 5 cluster with cluster distance

Table 1. 및 Fig 3.을 보면 인접한 클러스터와의 거리가 10Å일 경우와 8Å일 경우 큰 차이가 없었지만(0.04Å차이), 6Å으로 감소시킨 후 simulation을 수행한 결과 최 외곽 백금 원자들 사이의 거리가 크게 변화하였는데, 이는 인접한 백금 클러스터와의 상호작용 때문이라고 생각할 수 있다. 따라서 Pt 9 클러스터를 생성할 때는 서로 영향이 없는 10Å의 거리를 설정한 후 simulation을 실시하였다.

또한 백금 클러스터가 충분히 relaxation이 이루어져서 안정화된 형상을 가져야 하므로, Pt 5 클러스터를 형성할 때 백금 원자의 초기위치를 변화시키면서 최 외곽 백금 원자 사이의 거리를 구해보았다.

초기 백금 원자들의 위치가 변화하면서 최 외곽 백금 원자들 사이의 거리가 3.6Å부터 5Å까지 변화하지만, 클러스터를 형성한 후의 최 외곽 백금 원자들의 위치는 거의 변화가 없는 것을 확인 할 수 있으므로, 클러스터는 충분히 relaxation이 이루어진 것을 알 수 있다.

Pt 9 클러스터를 형성하는 경우 처음 시작할 때, 표면에 5개의 백금 원자가 FCC의 (100)면과 동일한 구조로 위치하고, 밑에는 4개의 원자가 FCC의 각 4면의 중심에 위치하게 된다. 우선 클러스터를 형성한 후 표면의 최 외곽 원자들 사이의 거리와 밑면 4개 원자들 사이의 거리와 자유에너지는 Table 2.와 같다.

클러스터를 구한 후 일산화탄소가 백금 원자 5개가 있는 표면의 면 중심에 있는 백금 원자 위에 수직으로 탄소 원자가 먼저 2Å만큼 떨어지게 배치한 후 simulation을 실시하였다. 결과는 Table 3.과 같다.

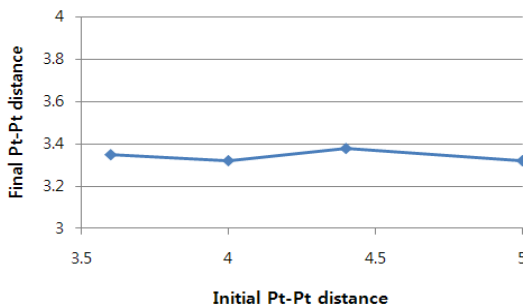


Fig 4. Pt-Pt distance at Pt 5 cluster with different initial position

Table 2. Pt - Pt distance at Pt 9 cluster

표면 최 외곽 Pt-Pt 거리	3.5609Å
밑면 Pt-Pt 거리	2.6078Å
자유에너지	-35.4768eV

Table 3. Pt 9 - CO results

	입력	출력
표면 Pt-Pt 거리	3.5609Å	3.64192Å
중심 Pt-CO 거리	2Å	1.83Å
C-O 거리	1.128Å	1.17Å
중심 Pt-표면 거리	0.46743Å	0.59476Å

따라서 Pt 9 클러스터에 흡착되는데 필요한 흡착에너지를 계산하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\Delta E = E_{total} - (E_{cluster} + E_{CO})$$

$$(-52.216699) + (35.4768 + 14.7796) = -1.96029$$

이 결과를 기준에 나온 Minot et al. 의 백금 - 일산화탄소 DFT simulation 논문⁷ 의 탄소와 백금 원자 사이의 거리 2.017Å 와 비교해봤을 때 0.2Å 정도의 차이를 보이고 있어, 충분히 적절한 범위의 안에서 값을 얻었다고 할 수 있다. 또한 흡착에너지 결과 -1.96eV 값은 Beurden et al.의 백금 - 일산화탄소 DFT simulation 논문⁸ 결과 -1.77eV와 비교해서 0.2eV의 차이를 보이고 있다.

4. Conclusion and Future works

본 연구를 통하여 대표적인 촉매 반응인 백금 표면에서의 일산화탄소 흡착반응을 Langmuir - Hinshelwood 모델을 이용하고 DFT 방법을 사용한 프로그램을 통해 simulation 하였다. 비록 그 결과 값이 실제 실험값과 완전히 동일하지 않고 차이를 보이고 있지만, 양자역학 수준에서 어떻게 흡착이 일어나는지, 그리고 흡착이 발생할 때 필요한 흡착에너지가 얼마인지 계산할 수 있었다.

이런 방식으로 Langmuir - Hinshelwood 모델의 모든 부분을 VASP을 이용하여 simulation을 하면 매 단계마다 필요한 에너지를 얻을 수 있다. VASP의 결과를 이용하여 추후 Monte Carlo simulation을 구동하는데 필요한 에너지 값을 직접 얻게 된다. 차례로 과정을 거쳐 전체 simulation을 위한 값들을 직접 계산하게 되면, 자동차 촉매변환기를 멀티스케일 simulation할 수 있게 되어 촉매 반응에 대한 보다 정확한 이해를 얻을 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Ertl, G., Neumann, M., Streit, K., "Chemisorption of CO on the Pt(111) surface.", surface science, 64, 393-410, 1977.
2. Persson. B., Tushaus. M., Bradshaw. "On the nature of dense CO adlayers.", A. J. Chem. Phys., 92, 5034-36, Persson. B., Tushaus. M., Bradshaw. A. J. Chem. Phys., 1990, 92, 5034-36.
3. Steininger, H., Lehwald, S., Ibach, H., "On the adsorption of carbon monoxide on platinum(111)." surface science, 123, 264-282, 1982
4. J.A. Steckel, A. Eichler, J. Hanfner, "CO adsorption on the CO-precovered Pt(111) surface characterized by density functional theory.", Physical review B, 68, 085416, 2003.
5. Chunrong Song, Qingfeng Ge, Lichang Wang,, "DFT studies of Pt/Au Bimetallic clusters and their interactions with the CO molecule.", Jpnal of physical chemistry B, 109, 22341-22350, 2005.
6. Kresse, G., Furthmuller, J., "Efficiency of ab-initio total energy calculation for metals and semiconductors using a plane wave basis set.", Computational materials science, 6(1), 15-50, 1996.
7. Cristian Minot, "Modeling of high pressure CO dissociation on Pt(100) and Pt(111).", catalysis today, 89, 357-362, 2004.
8. P. van Beurden, H. G. J. Verhoeven, G. J. Kramer "Atomistic potential for adsorbate/surface system : CO on Pt.", Physical review B, 66, 235409, 2002.