

Molybdenum (IV) Oxide 표면의 안정성 및 전기적 특성에 대한 제일원리 연구

정현수 · 김원준*

창원대학교 생물화학융합대학부
(접수 2023. 7. 27; 게재확정 2023. 8. 10)

First-principles Study on the Stability and Electronic Properties of Molybdenum (IV) Oxide Surfaces

Hyun Soo Jung and Won June Kim*

Department of Biology and Chemistry, Changwon National University, Changwon 51140, Korea.

*E-mail: wjkim@changwon.ac.kr

(Received July 27, 2023; Accepted August 10, 2023)

주제어: 제일원리, 산화몰리브덴, 표면 에너지, 일함수

Key words: First-principles, Molybdenum dioxide, Surface energy, Work function

근래 탄소 중립 실현, 차세대 에너지 개발과 관련된 연구들이 점차 활발해짐에 따라, 지구온난화의 주범인 이산화탄소의 변환 또는 수소 에너지 생산 등의 화학 반응을 효율을 극대화하기 위한 전기화학, 광화학 촉매의 개발에 열안이 되어있다. 이러한 환경 및 에너지 분야의 고효율 촉매 물질을 설계할 때 반응의 활성화 에너지를 낮추기 위한 촉매 자체의 역할도 중요하지만, 함께 사용하는 전극에 적합한 물질을 사용하여 반응에 필요한 전자 및 홀의 이동을 원활하게 해 주는 것 또한 중요한 요소이다.

Molybdenum (IV) oxide, MoO₂는 높은 일함수(work function)와 뛰어난 전기 전도도를 갖는 산화물로, 높은 녹는점과 산성 및 알칼리성 전해질에서 뛰어난 화학적 안정성을 가져 전기화학, 광촉매 분야를 포함하여 이차 전지 또는 가스 센서 등의 분야에서 전극 물질로 유망한 후보 중 하나이다.¹⁻⁷ 예를 들어, Liu와 그의 동료들은 전이 금속 인화물 Ni₂P에 전극 물질로 MoO₂를 접합한 조촉매를 제작하여 g-C₃N₄ 광촉매의 수소 발생 효율을 높인 바 있다.⁸ 마찬가지로 MoO₂를 g-C₃N₄에 접합하여 CO₂ 환원 반응의 효율을 높이는 등 다양한 반도체 물질과 이종 접합 구조(heterojunction)를 형성해 전하 수송 효율을 개선하려는 사례들도 보고되었다.⁹ 또한, MoO₂를 전구체로 하여 표면 상에 존재하는 O를 동일한 족에 있는 S, Se, 또는 Te 등으로 치환하여 전이 금속 다이칼코제나이드(transition metal dichalcogenides, TMDC)를 성장시켜 촉매반응을 구

현하기도 한다.^{10,11}

이처럼 MoO₂를 촉매 소재의 전극에 활용 시, 접합하거나 성장시키는 반도체의 결정 방향 및 크기는 MoO₂의 표면 안정성의 영향을 크게 받는다. 또한 구현된 촉매 소자의 효율, 특히 전자와 홀 전달 효율은 두 물질이 접한 경계에서의 상대적인 전자구조와 밀접한 관계가 있다. 표면의 안정성 및 전기적 특성에 대한 다양한 물리적 성질 중에서도 표면 에너지와 일함수는 각각에 대한 가장 중심이 되는 성질이며, MoO₂와 반도체 물질 사이에 형성된 이종 접합 구조의 촉매 특성을 이해하기 위해, 더욱 나아가 새로운 촉매 소재를 설계하기 위해 필수적으로 고려되어야 한다.

그럼에도 불구하고, 전극으로서 MoO₂의 응용 사례에 비해 MoO₂ 결정에서 노출 가능한 표면의 종류에 따른 안정성 및 전기적 특성에 대한 실험 및 이론적인 기초 연구는 미진한 상태이다. 특히 이러한 기초 연구는 실험 과정이나 환경의 영향을 배제하고 물질의 고유 특성만을 예측 가능한 이론적인 연구가 중요한데, MoO₂의 단위 세포(unit cell)가 갖는 복잡한 단사정계(monoclinic) 격자 구조 및 뒤틀린 rutile 구조(distorted rutile structure)로 인해 결정상에 대한 연구 결과만이 주로 보고되어 있다.¹²⁻¹⁴

따라서 본 연구에서는 단사정계 MoO₂가 갖는 표면들의 안정성 및 전기적 특성에 대해 밀도범함수이론(density functional theory, DFT)을 기반으로 하여 체계적으로 연구

하였다. MoO₂의 표면에 노출 가능한 아홉 가지의 낮은 밀러 지수(low Miller indices)를 갖는 표면들을 연구 대상으로 삼았으며, 이들의 가장 안정한 원자구조를 얻어 표면 에너지를 계산하여 상대적인 안정성에 대한 연구를 수행하였다. 또한 각 MoO₂ 표면의 일함수를 얻어 상대적인 비교를 통하여 전기적 특성을 살펴보았다.

본 연구의 모든 계산은 제일원리 밀도범함수이론 소프트웨어인 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)를 이용하여 수행하였다.¹⁵ 원자핵과 핵심 전자로 이루어진 이온과 원자가 전자 사이의 상호작용은 프로젝터 증강파(projector augmented wave, PAW) 퍼텐셜을 이용해 기술하였으며,¹⁶ 전자들의 교환-상관 에너지는 spin-polarized GGA-PBE를 사용하였다.¹⁷ Kohn-Sham 궤도 함수는 운동 에너지 450 eV까지의 평면파(plane wave)를 사용하여 전개하였고, 자체-일관성 장(self-consistent field, SCF) 계산은 에너지의 변화가 10⁻⁷ eV보다 작아질 때까지 반복하였다. 역격자 공간의 *k*-point 샘플링은 점 사이의 거리가 0.25 Å⁻¹가 되도록 하였으며, 단사정계 MoO₂ 단위 세포에서는 6 × 6 × 6 개의 *k*-point에 해당한다. 위 계산 조건으로 얻어낸 단사정계 MoO₂ 단위 세포의 격자 상수는 *a* = 5.62 Å, *b* = 4.93 Å, *c* = 5.70 Å, 그리고 β = 121°로, 실험값인 *a* = 5.61 Å, *b* = 4.86 Å, *c* = 5.63 Å, 그리고 β = 121°와 매우 유사하다.¹²

MoO₂의 표면 안정성

최적화된 결정 구조를 이용하여, 안정성 및 전기적 특성을 계산할 MoO₂의 표면들의 슬랩(slab) 구조를 제작하였다. MoO₂와 같은 단사정계 격자 구조에서 가능한 서로 동등하지 않은 낮은 Miller 지수 표면은 (100), (010), (001), (110), (011), (101), (111), 그리고 (111)으로 알려져 있으며, 좋은 대칭성을 갖는 입방체계나 직육면체계에 비하면 훨씬 다양하다.¹⁸ 또한, MoO₂ 결정이 갖는 뒤틀린 rutile 구조로 인해 각 결정면을 따라 둘 이상의 원자 배열이 표면상으로 노출 가능하다. Christensen과 Carter는 노출되는 표면 원자의 조밀성, 파괴되는 결합의 수, 그리고 표면의 극성을 기준으로 하여 동일한 단사정계 구조를 갖는 ZrO₂의 표면들에 대해 가능한 표면 구조의 수를 최소화하였다.¹⁸ 본 연구의 MoO₂ 표면에 대해서도 같은 방법을 적용하여, 도출된 표면 당 하나 또는 두 개의 원자 구조를 Supporting Information의 Fig. S1 및 S2에 수록하였다. 모든 슬랩 구조는 주기적 경계 조건에 의한 인위적인 상호작용을 줄이기 위해 15 Å의 진공 층을 두었다. 또한 각 표면 구조의 계산 시 *k*-point 샘플링은 표면에 평행한 방향으로 결정 계산과 동일한 수준이 되도록 하였으며, 구체적으로 Table S1에 제시되어 있다. 슬랩 구조의 최적

화는 가운데 두 MoO₂ 층을 고정시켜 결정상 구조를 유지하고 나머지 원자들에 대해서만 수행하였다.

단사정계 MoO₂ 표면들의 안정성을 비교하기 위하여, 각 표면의 표면 에너지, γ_s를 다음 식을 이용해 계산하였다.

$$\gamma_s = \frac{(E_{\text{surf}} - nE_{\text{bulk}})}{2A}$$

위 식의 분자에 있는 *E*_{surf}, *E*_{bulk}, *n*은 각각 슬랩 구조의 전체 에너지, 단사정계 MoO₂ 결정의 화학식 당 전체 에너지, 그리고 슬랩 구조를 구성하는 MoO₂의 개수이다. 또한, 분모의 *A*는 표면의 면적을 의미하며, 결정상에서 표면 노출 시 두 개의 표면이 노출되기에 인자 2가 곱해진다.

유한한 두께를 갖는 슬랩 구조를 사용하여 표면의 특성을 연구할 때, 얻어지는 특성은 슬랩의 두께에 매우 민감하다. Fig. 1은 단사정계 MoO₂ 표면들의 표면 에너지를 슬랩의 두께, 즉, 슬랩 모델을 이루는 MoO₂ 층의 수에 대해 도시한 것이다. Fig. 1(a)의 (100), (010), (011), (001), (101), 표면은 8개의 층에서부터, (b)의 (111), (111), (101), (110) 표면은 10개의 층에서부터 0.01 J/m² 이내의 오차로

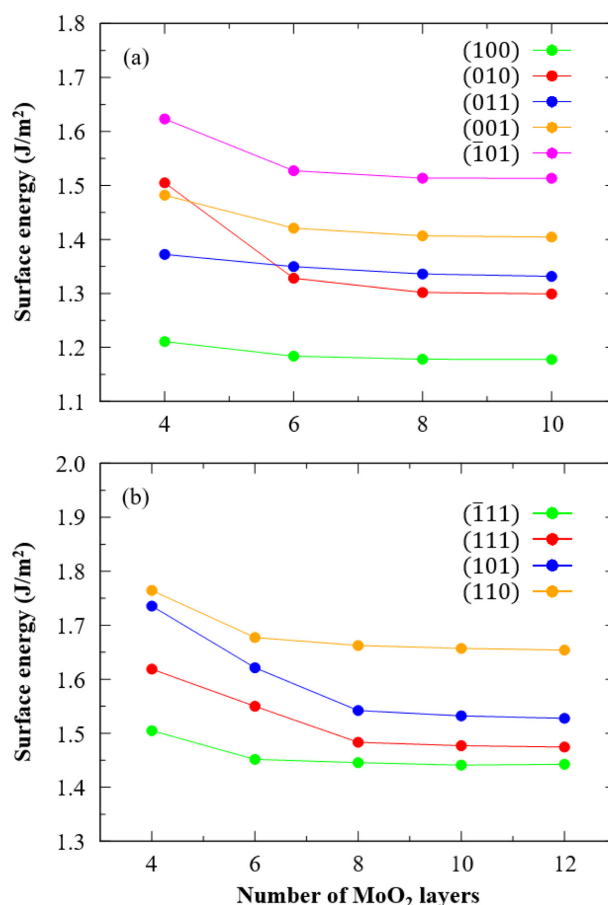


Figure 1. Surface energies as a function of slab thickness.

Table 1. Number of MoO₂ layers, interplanar distances, and converged surface energies of nine MoO₂ surfaces

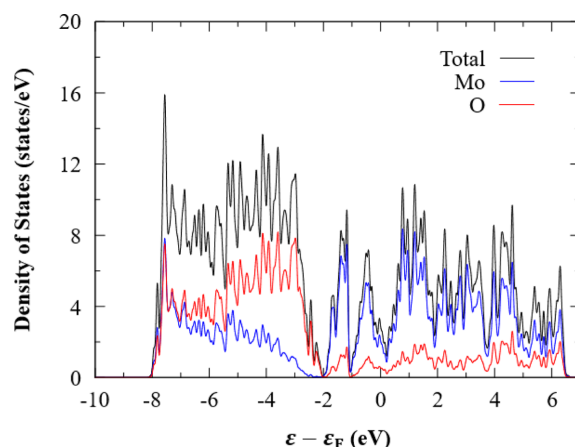
Plane	Layer	Inter Planar Distance (Å)	γ_s (J/m ²)
(100)	8	2.283	1.18
(010)	8	2.423	1.30
(011)	8	3.432	1.34
(001)	8	2.431	1.41
($\bar{1}$ 11)	10	1.672	1.44
(111)	10	1.221	1.48
($\bar{1}$ 01)	8	2.345	1.51
(101)	10	1.314	1.53
(110)	10	1.651	1.66

충분히 수렴된 표면 에너지를 얻을 수 있었다. Table 1은 각 표면의 수렴된 표면 에너지와 함께 MoO₂ 층의 수, 그리고 층간 거리(interlayer distance)를 함께 보여준다. Fig. 1(b)의 ($\bar{1}$ 11), (111), (101), (110) 표면들이 (a)의 표면들보다 표면 에너지의 수렴을 위해 보다 많은 수의 층을 필요로 하는 이유는 MoO₂ 층 사이의 거리가 짧기 때문으로 여겨진다.

표면의 종류에 따른 안정성을 살펴보면, (100) 표면이 1.18 J/m²로 가장 낮은 표면 에너지를 보이며, (100) < (101) < (011) < (001) < ($\bar{1}$ 11) < (111) < ($\bar{1}$ 01) < (101) < (110) 순으로 표면 에너지가 높아지는 것을 볼 수 있다. Bose와 Agarwal은 DFT+U 방법을 사용하여 본 연구에서 다룬 아홉 가지의 표면 중 (100), (010), (001), (110), (011), (111)의 여섯 가지 표면의 표면 에너지를 보고하였는데,¹⁹ 우리의 결과와 경향이 일치하는 것을 볼 수 있었다. 한편 Dahl-Petersen과 그 동료들의 최근 연구에서는 TEM을 통해 MoO₂ 나노 결정의 형상을 측정하였다.¹⁰ 그들은 사각형 디스크 및 바늘 형태의 MoO₂ 나노 결정들을 관찰하면서, 동시에 형상에 따라 노출된 표면의 종류도 특정 지었다. 등방성이 강한 사각형 디스크 모양의 나노 결정은 가장 넓은 사각형 면을 따라 (100) 표면이, 이외의 면에서는 (010), (001) 그리고 (011) 표면이 노출되었다. 한편 보다 비등방성이 큰 바늘 형태의 나노 결정은 바늘의 방향을 따라 형성된 긴 면에서 (100) 표면이 노출되었고, 바늘의 말단은 (001)과 ($\bar{1}$ 01) 표면으로 이루어진 것을 확인하였다. 결정이 성장되면서 노출되는 표면들의 면적이 각 표면의 상대적인 안정성에 의해 결정되는 사실을 고려해 본다면 본 연구의 결과가 그들의 실험 결과를 잘 반영함을 알 수 있다.

MoO₂의 표면의 전기적 특성

MoO₂ 표면의 전기적 특성을 살펴보기에 앞서서, MoO₂

**Figure 2.** (P)DOS of bulk monoclinic MoO₂.

결정의 전기적 특성을 먼저 살펴보았다. Fig. 2는 단사정계 MoO₂ 결정의 상태밀도(density of states, DOS)를 나타낸 것인데, 페르미 준위(Fermi level, ϵ_F)에 전자가 차 있는 것으로 보아 MoO₂가 금속 성질을 띠는 산화물임을 알 수 있다. 우리의 결과는 기존의 MoO₂ 결정에 대한 이론 연구 결과와 일치하며,¹³ MoO₂가 전극으로 활용 가능하다는 사실을 입증해주는 결과이다. MoO₂의 전자구조 특성을 부분상태밀도(partial density of states, PDOS)를 통해 더욱 자세히 들여다보면, -2 eV를 기준으로 하여 이보다 낮은 띠(band)와 높은 띠의 성질이 서로 다를 수 있다. 낮은 에너지 준위의 띠는 그 상단(-2 eV 바로 아래)에서 주로 O의 기여가 강한 것을 볼 수 있는데 반해, 높은 에너지 준위의 띠는 전체적으로 O의 기여는 매우 낮으며, Mo의 기여가 강하게 나타난다. MoO₂와 구조적으로 비슷한 rutile 상의 TiO₂의 전자 구조에서 원자가 띠와 전도 띠가 각각 위의 두 띠와 같은 성질을 지니는데, TiO₂의 경우 원자가 띠는 전자가 완전히 차 있는데 반해 전도 띠는 완전히 비어 있어 반도체 성질을 갖게 된다. MoO₂는 결정 구조 면에서는 내부 구조의 뒤틀림을 제외하면 비슷하지만, Mo의 원자가 전자 수가 Ti보다 두 개나 더 많기 때문에 전도 띠에 전자가 채워지며, 이로 인해 금속 성질을 띠게 된다.

새로운 전기화학촉매 또는 광촉매를 설계할 때, 전극으로 사용될 MoO₂ 자체의 금속 성질과 더불어 형성된 이중 접합 구조에서 MoO₂의 페르미 준위 위치가 촉매 물질과의 전자/홀 전달의 효율에 결정적인 역할을 하는 요인 중 하나이다. 이는 기본적으로 물질의 일함수(work function, Φ)를 얻어 접촉하는 반도체 물질의 띠 가장자리의 위치(band edge position)과 비교하여 이해 가능하다. 일함수는 페르미 준위의 전자가 물질로부터 완전히 탈출하기 위해

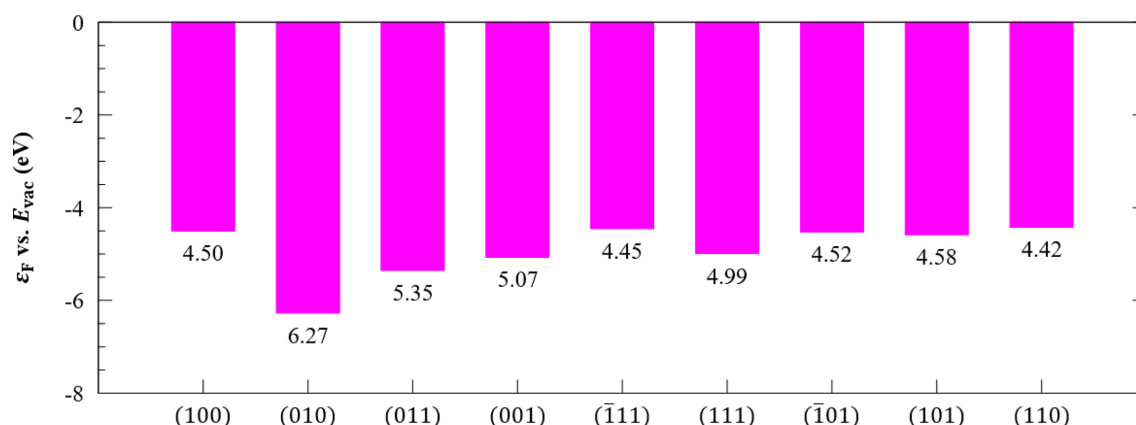


Figure 3. Work functions of MoO₂ surfaces, ordered in increasing their surface energies.

필요한 에너지의 양으로, 아래 식과 같이 진공 영역의 정전기적 준위(V_{vac})에 대한 페르미 준위의 위치를 구하여 얻어진다.

$$\Phi = V_{vac} - \epsilon_F$$

Fig. 3는 단사정계 MoO₂의 아홉 가지 표면에 대해 계산한 일함수의 값을 보여준다. 일함수를 계산할 때, Table 1를 따라 각 표면별로 표면 에너지의 값이 잘 수렴된 구조를 이용하였으며, 표면 에너지가 증가하는 순으로 Fig. 3에 도시하였다. 일함수의 값은 (010) 표면이 6.27 eV로 가장 크며, (011)과 (001) 표면이 각각 5.35 eV, 5.07 eV 두 번째 및 세 번째로 큰 것을 볼 수 있다. 일반적으로 한 금속 물질에서 노출 가능한 표면들의 일함수는 표면 안정성이 증가함에 따라 함께 증가하는 경향을 가지고 있다.²⁰ MoO₂의 경우, 대부분의 표면들이 마찬가지로 표면 안정성이 증가와 함께 일함수가 증가하는 경향을 보이는데, 예외적으로 가장 안정한 (100) 표면의 일함수가 4.50 eV로 그 다음으로 안정한 (010) 표면의 일함수보다 작은 것이 관찰되었다. MoO₂와 반도체 촉매 물질을 접합하는 연구들에서 MoO₂ 결정 표면에 넓게 노출된(100) 표면보다는 그보다 불안정해 적은 면적을 갖는 (010), (011) 등의 표면에 반도체를 성장시키는 것을 볼 수 있는데,^{10,21} (100) 표면을 활용할 경우 반도체 촉매로부터 전자 전달이 효율적으로 일어나기 힘들 것을 우리 결과가 반영하고 있다.

결론적으로, 본 연구에서는 단사정계 MoO₂에서 가능한 아홉 가지의 표면의 안정성과 전기적 특성을 밀도범함수이론을 통해 연구하였다. 표면 에너지를 통해 안정성을 살펴본 결과, (100) 표면이 가장 안정적이며, 표면들의 상대적 안정성은 실험에서 나타나는 MoO₂ 나노 결정의 형상을 반영함을 볼 수 있었다. 반면, 전기적 특성인 일함수는 두 번째로 안정한 (010) 표면이 가장 큰 것을 볼 수

있었으며, 이는 MoO₂를 전극으로 사용 시 전자 전달 효율의 극대화를 위해 (010) 표면의 면적을 최대화하도록 형상 조절이 필요한 것으로 여겨진다. 본 연구를 통해 얻은 MoO₂ 표면의 안정성 및 전기적 특성에 대한 결과들은 추후 MoO₂ 기반의 소재, 특히 다른 물질과의 접합 소재를 설계하는 데 유용한 가이드라인을 제공할 것으로 기대한다.

Acknowledgments. 이 논문은 2023~2024년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

Supporting Information. 추가적인 보완 정보를 이논문의 온라인 판에 첨부하였다.

REFERENCES

- Zhao, Y.; Zhang, Y.; Yang, Z.; Yan, Y.; Sun, K. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2013**, *14*, 043501.
- Zhou, L.; Wu, H. B.; Wang, Z.; X. W. Lou. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4853.
- Zhang, L.; Lin, H.; Zhai, L.; Nie, M.; Zhou, J.; Zhuo, S. *Journal of Materials Research* **2017**, *32*, 292.
- Zhao, H.; Li, Z.; Deng, J.; Dai, X.; Cui, M.; Nie, F.; Zhang, X.; Ren, Z.; Wang, Y.; Song, W.; Niu, J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *35*, 17422.
- Zhao, H.; Li, Z.; Dai, X.; Cui, M.; Nei, F.; Zhang, X.; Ren, Z.; Yang, Z.; Gan, Y.; Yin, X.; Wang, Y.; Song, W. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 6732.
- Du, H.; Xie, X.; Zhu, Q.; Lin, L.; Jiang, Y. F.; Yang, Z. K.; Zhou, X.; Xu, A. W. *Nanoscale* **2015**, *7*, 5752.
- Xing, F.; Yu, H.; Cheng, C.; Liu, Q.; Lai, L.; Xia, S.; Huang, C. *Chem. Eng. J.* **2022**, *450*, 138130.
- Liu, X.; Li, B.; Wang, X.; Li, Y.; Li, Y.; Li, F. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 10627.

9. Li, H. J. W.; Zhou, H.; Chen, K.; Liu, K.; Li, S.; Jiang, K.; Zhang, W.; Xie, Y.; Cao, Z.; Li, H.; Liu, H.; Xu, X.; Pan, H.; Hu, J.; Tang, D.; Qiu, X.; Fu, J.; Liu, M. *Phys. Status Sol. RRL* **2019**, *4*, 1900416.
 10. Dahl-Peterson, C.; Sric, M.; Broson, M.; Moses, P. G.; Rossmesl, J.; Lauritsen, J. V.; Hevelg, S. *ACS Nano* **2018**, *12*, 5351.
 11. Chen, X.; Liu, G.; Zheng, W.; Feng, W.; Cao, W.; Hu, W.; Hu, P. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 8537.
 12. Brandt, B. G.; Skapski, A. C. *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 661.
 13. Eyert, V.; Horny, R.; Höck, K-H.; Horn, S. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2000**, *12*, 4923.
 14. Tokarz-Spboeraj, R.; Grybos, R.; Witko, M. *Appl. Catal. A* **2011**, *391*, 137.
 15. Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
 16. Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
 17. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
 18. Christensen, A.; Carter, E. A. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 8050.
 19. Bose, A. L.; Agarwal, V. *ChemPhysChem* **2022**, e202200510.
 20. Skriver, H. L.; Rosengaard, N. M. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 7157.
 21. Zhang, C.; Zou, X.; Du, Z.; Gu, J.; Li, S.; Li, B.; Yang, S. *Small* **2018**, *14*, 1703960.
-