

# X-doped (X=Ru, P, Si) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 Cu 흡착 제일원리 계산 연구

이은혜† · 지현진 · 최은영 · 이정훈 · 조장현

국방과학연구소

## First-Principle Calculation Study of Cu Adsorption on X-doped (X=Ru, P, Si) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

EUNHYE LEE†, HYUNJIN JI, EUNYEONG CHOI, JUNGHUN LEE, JANGHYEON CHO

Agency for Defense Development, 35 Daejeon Yuseong P.O.Box, Yuseong-gu, Daejeon 34186, Korea

†Corresponding author :  
eunhyelee79@gmail.com

Received 30 December, 2021  
Revised 25 January, 2022  
Accepted 4 February, 2022

**Abstract >>** Copper (Cu)-based catalysts have been widely used in a methanol steam reforming (MSR) reaction for hydrogen production for air-independent propulsion (AIP) applications and their good catalytic activities have attracted much attention. However, the agglomeration of the catalytic active site Cu causes deteriorating the catalytic performance and suppression of Cu agglomeration is a crucial issue in the AIP applications that the MSR system is typically operated at 250-300 °C for a long time. R. Sakai et al. recently showed a computational study on the anchoring effect that reduces an agglomeration of active sites by doping in a supporter. In order to present the anchoring effect on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Cu-based catalysts, in this study, the adsorption energies of Cu on X-doped (X=ruthenium, phosphorus, silicon)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were calculated and Cu adsorption energy decreased due to a change of the electronic structure originated from doping, thereby proving the anchoring effect.

**Key words :** First-principle calculation(제일원리 계산),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(감마 산화알루미늄), Cu(구리), Methanol steam reforming(메탄올 수증기 개질)

### 1. 서론

Cu/Zn/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 copper (Cu)기반 촉매는 대표적인 메탄올 수증기 개질 촉매로, 우수한 촉매 성능이 입증되어, 메탄올 수증기 개질을 통한 수소발생에 오래 전부터 널리 활용되고 있다. 메탄올 수증기 개질 시스템이 탑재된 연료전지 시스템은 기

존 연료 혹은 배터리 등으로 추진하는 시스템에 비하여 고립된 수증환경 하에서 무기체계의 작전성능 및 운용성을 향상시킬 수 있으므로, 잠수함, 무인잠수정 등 차세대 공기불요추진기관 적용에 유망한 시스템으로 여겨진다<sup>1)</sup>. 하지만 수증무기체계에 탑재되는 연료전지 시스템은 상시 작전능력을 유지해야 하고, 민수와 대비하여 유지 및 보수 과정이 복잡하

로 수소 공급 장기 안정성을 위하여 개질 촉매의 성능뿐 만 아니라 내구성에 대한 고려도 반드시 필요하다. 하지만 대부분의 메탄올 수증기 개질 촉매 연구들이 개질 촉매의 성능 향상에 초점이 맞춰져 있다는 한계가 있었다. 특히, 수증 무기체계에 탑재하기 위하여 메탄올 수증기 개질 촉매를 약 250-300°C의 고온에서 장시간 동안 운전하는 것이 요구되는데, 이때 촉매 활성 부분의 뭉침으로 인하여 촉매 활성면적이 감소하고, 이로써 개질 성능이 감소될 수 있다. 이러한 촉매 활성 부분의 변화는 개질 촉매 장기 운전 성능을 저하시키기 때문에 반드시 개선되어야 한다<sup>2)</sup>.

최근 Sakai 등<sup>2)</sup>은 Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 지지체 구조의 cerium을 aluminum (Al)으로 일부 대체하는 방식으로 Al 도핑을 모사하여 그 위에 존재하게 되는 촉매 활성 부분인 iron (Fe)의 흡착 에너지를 낮춤으로써, Fe 뭉침 현상을 억제시킬 수 있다는 것을 제일원리계산을 통하여 예측한 연구 결과가 발표된 바 있다. Sakai 등<sup>2)</sup>은 이를 anchoring effect라고 명명하였으며, 이는 도펀트인 Al이 첨가됨으로써, 주변 산소와 Fe 원자들이 강하게 결합하여 Fe 원자들의 표면 이동을 감소시켜 Fe 원자들이 뭉치는 것을 방지한다고 설명하고 있다. 이 그룹은 이외에도 다양한 재료에 대한 anchoring effect를 실험적으로 입증해 왔고, 이에 부합하는 계산 결과를 제시했기 때문에, 실제로 이들이 주장하는 anchoring effect를 충분히 뒷받침한다고 볼 수 있을 것이다<sup>3-6)</sup>.

본 논문에서는 anchoring effect에 대하여 메탄올 수증기 개질 촉매 지지체인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전자구조 변화를 통하여 활성 부분인 copper/zinc (Cu/Zn)촉매의 뭉침 현상 억제 가능성을 제일원리계산으로 예측해 보고자 한다. 먼저, 실험적으로 감마 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 도핑을 수행한 연구 결과들을 참고하여, ruthenium (Ru), phosphorus (P), silicon (Si)를 도펀트 후보 물질로 선정하였다<sup>7-13)</sup>. Ru, P, Si 도핑으로 변화된 감마상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에 흡착되는 촉매 활성 부분의 흡착 에너지를 계산함으로써, 메탄올 수증기 개질 촉매의 경우도 촉매 활성 부분 뭉침을 억제할 수 있는 anchoring effect로 설명할 수 있는지 알아보하고자 한다.

## 2. 계산 방법

본 연구는 밀도범함수 이론에 기반을 둔 제일원리 계산을 바탕으로 진행되었다. 제일원리 계산은 기본적으로 물질을 구성하는 각 원자의 전자들에 대한 에너지를 양자역학적으로 계산하는 방법으로, 식 (1)의 해밀토니안을 이용하여 복잡한 상호작용을 풀어야 하는 일반적인 슈뢰딩거 방정식 대신, 각 원자를 구성하고 있는 전자를 전자 밀도의 범함수로 표현하여 푸는 식 (2)와 같은 Kohn-Sham (K-S) 방정식을 푸는 계산 방법이다<sup>14-16)</sup>.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (1)$$

식 (1)은 왼쪽 항부터 차례대로 전자의 운동 에너지, 전자와 핵의 상호작용 에너지, 전자 간 상호작용 에너지, 원자핵의 운동 에너지, 원자핵 간 상호작용 에너지를 나타낸다.  $\hat{H}$ 는 Hamiltonian operator,  $\hbar$ 는 플랑크 상수,  $m_e$ 는 전자의 질량,  $\nabla_i$ 는 전자의 운동량,  $Z_I$ 는 원자핵의 전하량,  $e$ 는 전자의 전하량,  $r_i$ 는 기준 전자의 위치,  $R_I$ 는 기준 원자핵의 위치,  $r_j$ 는 다른 전자의 위치,  $M_I$ 는 원자핵의 질량,  $\nabla_I$ 는 원자핵의 운동량,  $Z_I$ 는 기준 원자핵의 전하량,  $Z_J$ 는 다른 원자핵의 전하량,  $R_J$ 는 다른 원자핵의 위치이다.

$$E_{KS} = \sum_{i=1}^{N_{occ}} \epsilon_i - \int dr \left\{ \frac{1}{2} V_H(r) + V_{xc}(r) \right\} n(r) + E_{xc} + E_{nn}(R_{\alpha\beta}) \quad (2)$$

식 (2)에서 첫째 항은 K-S 방정식에서 얻어진 에너지를 모든 오비탈에 대해 합한 것이며, 두 번째 항은 첫째 항에서 과잉 계산된 것을 빼주기 위한 항으로  $V_H$ 는 Hartree 포텐셜을 나타낸다.  $V_{xc}$ ,  $E_{xc}$ 는 교

환-상관 포텐셜 및 에너지를 의미하며,  $E_{nm}$ 은 원자핵 간 반발 에너지와 관련된 항이다.

메탄올 수증기 개질을 위하여 현재 실험적으로 사용하고 있는 촉매 구조인 Cu/Zn/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 각각 Cu 50.09 wt.%, Zn 14.40 wt.%, Al 29.27 wt.%, zirconium (Zr) 6.28 wt.%의 함량을 가지고 있어, 계산 모델이 복잡해 질 수 있기 때문에 이중 상대적으로 낮은 비율을 차지하고 있는 Zn와 ZrO<sub>2</sub>는 제외하고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체와 Cu 촉매 활성부만 고려하였다. 또한, 실제 실험환경에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에 OH기가 존재할 수 있으나, 순수한 도핑으로 인한 효과를 확인하기 위하여 OH기가 완전히 제거된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면 모델을 수립하였다<sup>17-19</sup>.

실험에서 사용된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 boehmite의 calcination을 통하여 구조가 얻어지는 metastable 구조로, 실제 분자구조가 복잡하여 완벽하게 모사할 수 있는 모델이 없는 상황이다<sup>20</sup>. 하지만, 최근 수립한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 모델이 실험적인 수치와 부합되는 결과가 보고되고 있어, 어느 정도 신뢰할 수 있는 결과들이 도출되고 있다<sup>20-23</sup>. 이 모델은 non-spinel 모델로 알려져 있으며, 본 연구에서는 이 모델을 사용하였다.

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면은 각각 (110) 방향 74%, (100) 방향 16%, (111) 방향 10%의 비율로 노출될 가능성이 있다고 알려져 있으므로,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 대다수의 표면을 구성하고 있을 것으로 예상되는 (110) 표면을 대표 표면으로 구성하였다<sup>20</sup>.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slab은 면적 8.413 Å × 8.068 Å × 19.173328 Å, 총 6개의 원자층으로 구성하였고, z축 방향 전자 간 상호작용을 고려하여 12 Å의 진공 층을 형성해 주었다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slab의 가장 하부 2개 원자층은 좌표축을 고정하여 모델 최적화 시 이동하지 않도록 해 주어 벌크 부분을 모사하도록 해 주었다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 Ru, P, Si로 도핑한 표면을 모사하기 위하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면의 Al을 각 도펀트로 대체하는 방식으로 도핑 모델을 형성하였다. Ru의 경우, 약 0.8904 wt.%의 함량을 가지도록 도핑 모델을 수행하였는데, 이는 실험적으로 수행한 선행 문헌 결과인 0.5 wt.%와 유사한 수준이다<sup>12</sup>. 이는 slab을 차지하고 있는 24개의 Al 원자 중 표면에 있는 Al 원자

1개를 Ru으로 교체한 것과 동일하며, P와 Si 도핑의 경우도 Ru 도핑과의 차이를 보기 위하여 동일하게 표면 Al 원자 1개를 교체함으로써 도핑 표면을 만들었다.

Ru, P, Si 각 도핑 표면에 대한 안정성을 확인하기 위하여 아래 식 (3)과 같이 formation energy를 계산하면 된다<sup>24</sup>. 여기서  $E_{form}$ 은 doping formation energy,  $E_{doped}$ 는 도핑 후 에너지,  $E_{pure}$ 는 도핑 전 에너지,  $\mu_{dopant}$ 는 도펀트의 chemical potential,  $\mu_{Al}$ 은 Al의 chemical potential이다.  $\mu_{dopant}$ 와  $\mu_{Al}$ 는 반응 환경에 따라 값이 달라질 수 있기 때문에 실험 환경 등 고려해야 할 변수가 많아지므로, fermi energy 값을 기준으로 설정하였다<sup>24</sup>.

$$E_{form} = (E_{doped} - E_{pure} - \mu_{dopant} + \mu_{Al}) \quad (3)$$

X (=Ru, P, Si) 도핑된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에 대한 Cu의 흡착 에너지는 아래 식 (4)와 같이 계산되었다.

$$E_{ads} = \frac{1}{n} (E_{Cu(ads)} - E_{X-doped Al_2O_3} - nE_{Cu(atom)}) \quad (4)$$

$E_{ads}$ 는 Cu의 흡착 에너지,  $E_{Cu(ads)}$ 는 Cu 흡착된 X-doped (X=Ru, P, Si) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 에너지,  $E_{X-doped Al_2O_3}$ 는 X-doped (X=Ru, P, Si) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 에너지,  $n$ 은 Cu 원자 개수를 의미한다. Sakai 등<sup>2)</sup>의 연구결과를 보면 단원자 흡착과 다원자로 이루어진 클러스터의 흡착 계산 결과가 언급되어 있고, 단원자와 클러스터 모두 도핑 표면의 산소 원자와 강한 상호작용을 하면서 흡착 에너지가 감소하는 유사한 경향을 보이고 있다. 본 연구에서는 Sakai 등<sup>2)</sup>의 연구와 유사하게 산화물 지지체와 전이금속 촉매의 상호작용을 다루고 있으므로, 단원자 흡착 계산만으로도 anchoring effect 여부를 알 수 있다고 판단되어 Cu 단원자에 대한 흡착만을 다루었다.

모든 계산은 Materials Studio 5.5 버전의 DMOL3 모듈을 이용하여 수행되었고, 흡착 계산에 일반적으로 사용되는 generalized gradient approximation을 기

반으로 한 perdue-burke-ernzerhof 방법을 사용하였다. 기본적으로 spin-polarization 계산을 기반으로 수행되었으며, core electron의 경우, effective core potential로 처리되었다. 파동함수 basis set은 double numerical plus polarization을 사용하였다. K-point 샘플링은 monkhorst-pack 방법을 사용하였으며, 벌크 구조의 경우 2×2×2, slab 구조의 경우 2×2×1의 grid를 사용하였다. 단위자 계산을 제외한 모든 구조는 최적화를 통하여 안정한 에너지 상태로 충분히 이완되었다. 단위자의 경우, 10 Å×10 Å의 unit cell에서 계산이 수행되었으며, K-point sets를 gamma point로 설정한 것 이외에 모든 조건은 상기 언급한 조건과 동일하게 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Non-spinel  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 벌크 구조는 제일원리계산의 결과가 실험적인 결과와 부합되는 것으로 알려져 있다. 따라서 Cu/Zn/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 계산에 앞서, non-spinel  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 벌크 구조를 최적화 한 후, Table 1과 같이 문헌의 lattice parameter 결과와 유사함을 확인함으로써, 본 계산 방법의 타당성을 사전 검증하였다<sup>20</sup>.

Fig. 1은 구조 최적화된 non-spinel  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 벌크 구조를 잘라 다시 최적화 시킨 (110) 표면 slab을 보여주고 있다.

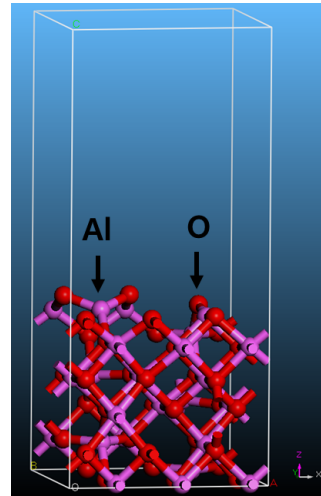
최적화된 (110)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 도핑을 모사하기 위하여 Fig. 2(a)와 같이 X표시(보라색) 부분의 Al을 도펀트로 대체하였다.

**Table 1.** Calculated values of the cell parameters for bulk  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

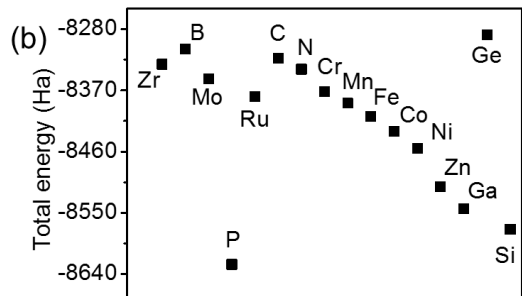
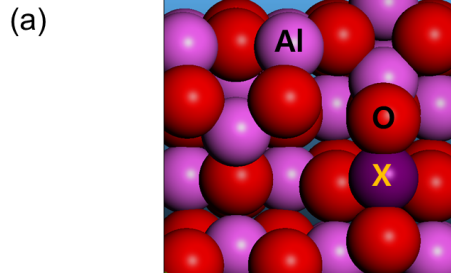
Cell parameter	This work	Ref. 19 (VASP, PW91)
a (Å)	5.592	5.587
b (Å)	8.432	8.413
c (Å)	8.105	8.068
$\beta$ (°)	90.599	90.590
Cell volume (Å <sup>3</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> unit)	47.770	47.400

후보 도펀트를 선정하기 위하여 촉매 제작 시 사용되는 도펀트로 보고되고 있는 것들을 먼저 선정하였으며, 그 외에 추가적으로 Al와 유사한 원자 크기를 가진 원자들과 그 외의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 도핑한 결과들을 고려하였다<sup>7-13</sup>.

이렇게 선정된 후보 도펀트는 총 16개이며, 각각



**Fig. 1.** Geometry optimization of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1x1) slab



**Fig. 2.** (a) X-doped (110)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) total energies of 16 dopant candidates

에 대한 상대적인 doping formation energy ( $E_{form}$ )를 계산하여 실험적으로 제작이 용이할 것으로 판단되는 도펀트를 선정하고자 하였다. Fig. 2(b)는 후보 도펀트 16종에 대하여  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  표면에 도핑을 수행하여 계산한 에너지를 보여주고 있으며, 이는 식 (3)과 같은  $E_{form}$ 을 계산하기 위한  $E_{doped}$ 을 나타낸다.

식 (3)에서  $E_{pure}$ 와  $\mu_{Al}$ 는 모든 도핑 표면들에 동일하게 적용되기 때문에 각 도핑 표면에 대한 비교를 위하여  $E_{doped}$ 와  $\mu_{dopant}$ 만 고려하면 되는데,  $\mu_{dopant}$ 의 경우, Fig. 2(b)의 도펀트들의 fermi energy 계산 값이 약 -0.21~-0.08 Ha 범위에 있으므로, 약 -8640~-8280 Ha 범위에 있는  $E_{doped}$ 에 비하여 무시할 정도로 작은 값이므로,  $E_{doped}$ 값으로 상대적인  $E_{form}$ 을 알 수 있다. 즉, Fig. 2(b)는 각 도핑 표면에 대한 상대적인  $E_{form}$ 이며, P<Si<Ga<Zn 등의 순서로 낮은  $E_{form}$ 을 보였다.  $E_{form}$ 이 낮으면  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (110) 표면의 해당 위치에서 도핑 형성에 필요한 에너지가 적게 소모되므로, 실험적으로 도핑형성이 더 용이할

수 있다는 것을 예측할 수 있다. 이러한 예측을 바탕으로, 16종의 도펀트 중 가장 에너지가 낮았을 뿐만 아니라, 실제 촉매 지지체 도핑을 수행한 실험적인 연구 결과도 보고되고 있는 P와 Si를 먼저 선정하였다. 또한 에너지는 상대적으로 낮지 않지만, 다양한 분야의 다양한 목적의 촉매로 좋은 성능을 보이고 있는 전이금속 중, 메탄올 수증기 개질 촉매로 뛰어난 촉매 성능이 보고되어 있는 Ru를 선정하였다.

Ru, P, Si 도핑에 대하여  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  표면에서 가장 최적화된 위치를 찾기 위하여 Ru, P, Si 각각을 표면의 Al을 하나씩 차례로 교체하여 에너지를 계산하였다. Fig. 3(a)에서는 (110) 방향  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1×1) 표면상에서 도펀트로 대체할 Al을 번호로 표시하였다. 이렇게 Al과 도펀트를 대체하여 계산한 에너지를 Fig. 3(b)에 나타내었다.

Fig. 3(b)에서 보는 바와 같이 도핑 위치를 달리한

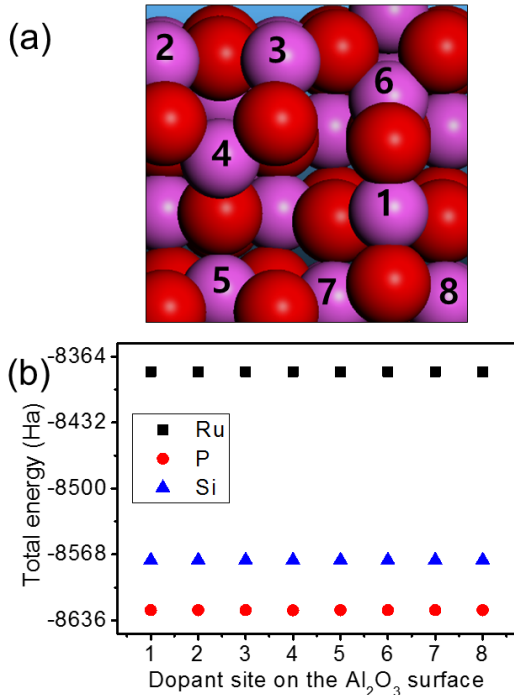


Fig. 3. (a) Doping positions on (110)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (b) total energy of Ru-, P-, Si- doped (110)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  for each position

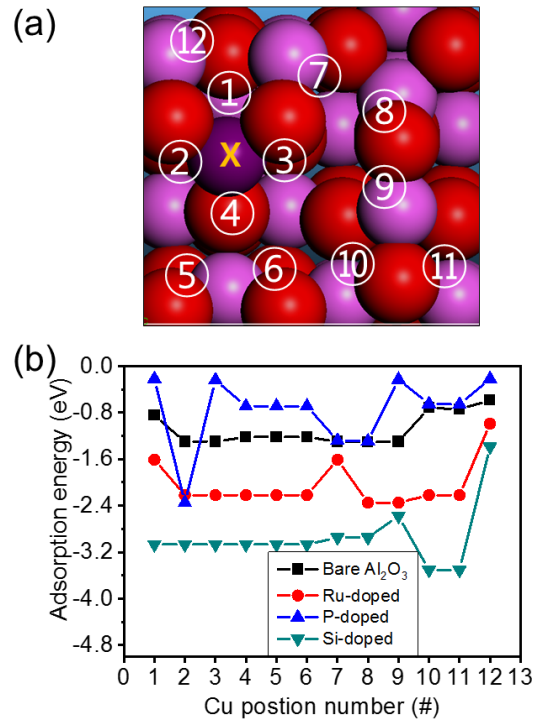


Fig. 4. (a) Positions on Cu absorption in the X-doped (X=Ru, P, Si) (110)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  surface, (b) Adsorption energy of bare, Ru-, P-, Si-doped (110)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  for each position of the Cu absorption

각 도핑 표면에 대한 에너지는 큰 변화 없이 미소한 차이만 보였다. Ru과 P의 경우는 Fig. 3(a)에서 4번 위치에 있을 때, Si의 경우 6번 위치에 있을 때 에너지가 가장 낮았다. 전체적으로 표면 상 도핑 위치에 따라 에너지가 크게 변화하지 않았기 때문에 비교적 도핑 에너지가 낮을 것으로 예상되는 4번 위치를 선정하여 Ru, P, Si 도핑 표면을 형성하였다.

선정된 Ru, P, Si 도핑 표면상 다양한 위치에 Cu 원자를 흡착하여 식 (4)에 따라 흡착 에너지를 계산하였다. Fig. 4(a)에서는 도펀트 X (=Ru, P, Si)로 형성된 도핑 표면에 대하여 총 12개의 Cu 흡착 가능 위치를 번호로 표시하였다.

Fig. 4(b)는 Ru, P, Si 도핑  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면의 Cu 흡착 에너지를 계산한 결과로, 전반적으로 도핑을 수행하지 않은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면 상 Cu 흡착 에너지에 비해, Ru과 Si 도핑한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면 상 Cu 흡착 에너지가 낮았고, P 도핑 표면 상 Cu 흡착 에너지는 비교적 높았다.

Ru, P, Si 도핑 표면 상 가장 낮은 흡착 에너지는 Ru의 경우 Fig. 4(a) 상에서 8, 9번, P는 2번, Si은 1-6번이었으며, 해당 위치에서 흡착 에너지는 Ru, P, Si 각각 -2.35 eV, -2.35 eV, -3.07 eV이다.

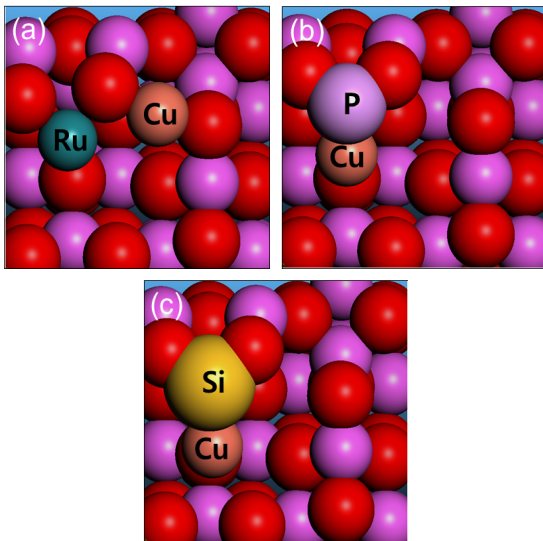


Fig. 5. Cu absorption sites with the lowest energy on the X-doped (X= (a) Ru, (b) P, (c) Si) (110)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface

Fig. 5는 각 도펀트에 대한 가장 낮은 흡착 에너지들에 대하여 구조 최적화를 수행한 결과이며, 대체적으로 Cu가 도펀트 주변에 흡착될 때 Fig. 5와 같이 에너지 최적화됨을 보여주고 있다.

도핑되지 않은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에 비하여 대체적으로 흡착 에너지가 높았던 P를 제외하면, Ru과 Si 도핑 표면에 대하여 Sakai 등<sup>2)</sup>이 논문에서 보인 바와 같이 도펀트 주변에서 흡착물의 에너지가 가장 낮을 수 있음을 보여주는 결과이다. 즉, Ru과 Si 도펀트로 인하여 Cu의 흡착을 더욱 강화시킬 수 있는 anchoring effect가 있다고 볼 수 있다.

Sakai 등<sup>2)</sup>은 논문에서 Ce<sub>0.5-x</sub>Al<sub>x</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  지지체 구조에서 Al 주변의 oxygen (O)과 흡착물 Fe와의 강한 결합으로 인한 anchoring effect를 언급하였다. 본 연

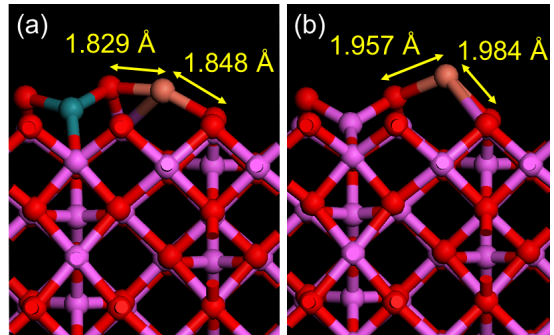


Fig. 6. Bonding lengths of Cu-O on the (a) Ru-doped (b) undoped (110)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1x1) surface (green : Ru, orange : Cu, pink : Al, red : O)

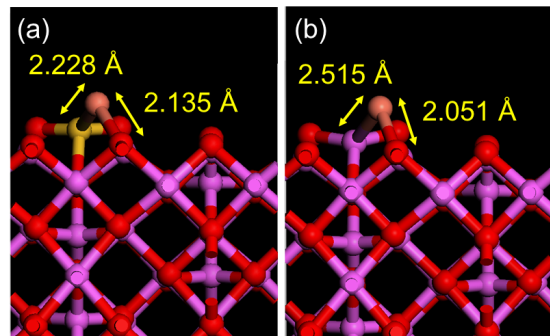


Fig. 7. Bonding lengths of Cu-Si and Cu-O on the (a) Si-doped (b) undoped (110)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1x1) surface (yellow : Si, orange : Cu, pink : Al, red : O)

구에서도 도핑된  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 도펀트 주변 O와 흡착물 Cu와의 결합이 강화되는지 살펴보았다.

Fig. 6(a)에서 보는 바와 같이 Ru 도핑  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  표면에서 Cu와 주변 O와의 bonding length는 각각 O-Cu 1.829 Å, 1.848 Å으로 계산되었다. Fig. 6(b)와 같이 동일 위치에서 도핑하지 않은  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  표면에서의 Cu 흡착의 경우, O-Cu 1.984 Å, 1.957 Å로, Fig. 6(a)의 경우와 비교했을 때, O-Cu bonding length가 대체로 증가한 것을 볼 수 있었다. 이는 Ru 도핑으로 인한 주변 원자들의 전자구조 변화로 인하여 Cu와 O간의 결합이 강화되었다고 볼 수 있다.

Si 도핑  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  표면 상 Cu 흡착에 대하여 살펴본 결과 Fig. 7(a)와 같이 Ru 도핑의 경우와 달리, Si과 Cu의 결합이 형성되어 있으며, Si-Cu 2.228 Å, Cu-O 2.135 Å의 결합 길이를 가지고 있었다. 이와 동일 위치에 도핑하지 않은  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  표면에서 Al-Cu 2.515 Å, Cu-O 2.051 Å를 보이고 있다(Fig. 7[b]). Cu와 주변 원자들과의 전체 결합 길이의 합이 도핑 표면에서 감소하였을 뿐 아니라, Al-Cu 보다 Si-Cu의 길이가 감소한 것을 보았을 때, Si이 Cu를 강하게 끌어당겨 결합 길이를 감소시켰을 것으로 판단된다.

이러한 결과들은 Ru, Si 도핑  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  구조에서 anchoring effect가 있다는 것을 보여주고 있으며, Si 도핑의 경우 Ru에 비하여 formation energy가 낮고, Cu의 흡착 에너지도 비교적 낮아 촉매 뭉침을 방지하여 내구성을 향상시킬 수 있는 좋은 도펀트가 될 것으로 판단된다. 다만 Ru의 경우 매우 우수한 메탄올 수증기 개질 촉매 성능이 보고되고 있으므로, 뭉침 방지 및 성능 등 다방면에서 유용한 도펀트가 될 수 있을 것이라 예측된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 메탄올 수증기 개질 촉매인 Cu/Zn/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등 Cu 기반 촉매의 뭉침 방지를 위한 anchoring effect 구현을 위하여, 촉매 지지체의 대부분을 차지하고 있는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  구조에 다양한 도펀트를 적용하여 제일원리 계산을 수행하였다. Doping for-

mation energy 계산 결과와 문헌을 바탕으로 촉매 성능이 뛰어나거나, 실험적으로 구현이 용이할 것으로 판단되는 Ru, P, Si을 도펀트로 선정하여, 각 도펀트의 도핑 위치 최적화를 수행하였다. 도핑하지 않은  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  표면에 비하여 Ru, Si으로 도핑한 표면에서의 Cu 원자 흡착 에너지가 낮았으며, 두 가지 경우 모두 Cu와 주변 원자와의 결합 길이가 도핑 표면상에서 감소함을 보여주었다. Ru 도핑 표면의 경우, Sakai 등<sup>2)</sup>이 언급한 것과 동일하게 Cu 주변 O와의 결합이 강화되는 것이 관찰되었다. 반면, Si 도핑 표면은 Si과 Cu와의 결합 길이가 감소하면서 Si이 Cu와 강하게 결합하려는 경향을 볼 수 있었다. 결과적으로, Ru, Si 모두 촉매 활성부인 Cu의 뭉침을 방지하는 anchoring effect를 가질 수 있음을 알 수 있었으며, Si 도핑  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  표면은 Ru 도핑 표면보다 Cu 흡착 에너지가 낮아 뭉침 방지에 효과가 더 좋을 것으로 예측된다.

## 후 기

본 연구는 국방연구개발사업의 일환으로 국방과학연구소에서 수행하는 기초연구(극환경 전원 고기능화 특화연구실)예산으로 수행되었다.

## References

1. J. H. Lee, "A study of the characteristics of Ni/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-x</sub> and Cu/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-x</sub> catalysts for methanol steam reforming synthesized by solution combustion process", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 30, No. 3, 2019, pp. 209-219, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.3.209>.
2. R. Sakai, K. Murakami, Y. Mizutani, Y. Tanaka, S. Hayashi, A. Ishikawa, T. Higo, S. Ogo, H. Tsuneki, H. Nakai, and Y. Sekine, "Agglomeration suppression of a Fe-supported catalyst and its utilization for low-temperature ammonia synthesis in an electric field", *ACS Omega*, Vol. 5, No. 12, 2020, pp. 6846-6851, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00170>.
3. D. Mukai, S. Tochiya, Y. Murai, M. Imori, T. Hashimoto, Y. Sugiura, and Y. Sekine, "Role of support lattice oxygen on steam reforming of toluene for hydrogen production over Ni/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>AlO<sub>3.6</sub> catalyst", *Appl. Catal., A*, Vol. 453, 2013, pp. 60-70, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.040>.

4. Y. Sekine, D. Mukai, Y. Murai, S. Tochiya, Y. Izutsu, K. Sekiguchi, N. Hosomura, H. Arai, E. Kikuchi, and Y. Sugiura, "Steam reforming of toluene over perovskite-supported Ni catalysts", *Appl. Catal., A*, Vol. 451, 2013, pp. 160–167, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.005>.
5. Y. Sugiura, S. Mukai, Y. Murai, S. Tochiya, and Y. Sekine, "Oxidation resistance of Ni/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> catalyst for steam reforming of model aromatic hydrocarbon", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 19, 2013, pp. 7822–7829, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.095>.
6. K. Takise, S. Manabe, K. Muraguchi, T. Higo, S. Ogo, and Y. Sekine, "Anchoring effect and oxygen redox property of Co/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>AlO<sub>3-δ</sub> perovskite catalyst on toluene steam reforming reaction", *Appl. Catal., A*, Vol. 538, 2017, pp. 181–189, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.026>.
7. K. Nishida, I. Atake, D. Li, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, and K. Takehira, "Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for water-gas shift reaction Catalyst preparation by adopting "memory effect" of hydrotalcite", *Appl. Catal. A: General*, Vol. 337, No. 1, 2008, pp. 48–57, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.036>.
8. A. Kadari, K. Mahi, L. O. Faria, B. Saoula, and B. Adila, "Study of the physical properties of amorphous Zr doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders", *Chin. J. Phys.*, Vol. 55, No. 1, 2017, pp. 127–132, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2016.10.012>.
9. D. Sarkar, D. Mohapatra, S. Ray, S. Bhattacharyya, S. Adak, and N. Mitra, "Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder", *Ceram. Int.*, Vol. 33, No. 7, 2007, pp. 1275–1282, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.05.002>.
10. M. Acikgoz, M. R. Khoshi, J. Harrell, A. Genova, R. Chawla, H. He, and M. Pavanello, "Tuning the electronic properties of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface by phosphorus doping", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 27, 2019, pp. 15080–15088, doi: <https://doi.org/10.1039/c9cp03105g>.
11. L. Ao, Y.G. Yuan, Y. Tian, J. L. Nie, H. Y. Xiao, H. Chen, X. Xiang, and X. T. Zu, "Electronic and magnetic properties of C-doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by DFT calculations", *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 110, 2015, pp. 368–374, doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.08.021>.
12. J. Hun Kwak, L. Kovarik, and J. Szanyi, "CO<sub>2</sub> Reduction on supported Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: cluster size dependence of product selectivity", *ACS Catal.*, Vol. 3, No. 11, 2013, pp. 2449–2455, doi: <https://doi.org/10.1021/cs400381f>.
13. F. Hu, X. Wu, Y. Wang, and X. Lai, "Ultrathin  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers with large specific surface area and their enhanced thermal stability by Si-doping", *RSC Adv.*, Vol. 67, 2015, pp. 54053–54058, doi: <https://doi.org/10.1039/c5ra08315j>.
14. W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.*, Vol. 140, No. 4A, 1965, pp. A1133, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
15. Richard M. Martin, "Electronic structure: basic theory and practical methods", Cambridge University Press, 2004, doi: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511805769>.
16. H. M. Jang, "Density functional theory and the applications to ferroelectric and multiferroic study", *Ceramist*, Vol. 18, No. 1, 2015, pp.26–43, Retrieved from <https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO201517052511225.view?orgId=anpor&hide=breadcrumb,journalinfo>.
17. M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhoat, "Hydroxyl groups on  $\gamma$ -alumina surfaces: a DFT study", *J. Catal.* Vol. 211, No. 1, 2002, pp. 1–5, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3741>.
18. M. C. Valero, P. Raybaud, and P. Sautet, "Interplay between molecular adsorption and metal-support interaction for small supported metal clusters: CO and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> adsorption on Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Catal.* Vol. 247, No. 2, 2007, pp. 339–355, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.02.014>.
19. X. Shi, Y. Zhang, S. Zong, W. Gu, P. Ma, and N. Lu, "Interaction of ethylene with Ir<sub>n</sub> (n = 1–10): from bare clusters to  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported nanoparticles", *Nanomat.*, Vol. 9, No. 3, 2019, pp. 331, doi: <https://doi.org/10.3390/nano9030331>.
20. M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzenc, and H. Toulhoat, "Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces", *J. Catal.* Vol. 226, No. 15, 2004, pp. 54–68, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.020>.
21. J. Li, R. Zhang and B. Wang, "Influence of the hydroxylation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces on the stability and growth of Cu for Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: A DFT study", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 270, 2013, pp. 728–736, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.139>.
22. G. Paglia, A. L. Rohl, C. E. Buckley, and J. D. Gale, "Determination of the structure of  $\gamma$ -alumina from interatomic potential and first-principles calculations: the requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model", *Phys. Rev. B*, Vol. 71, No. 22, 2005, pp. 224115, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.224115>.
23. J. Gu, J. Wang, and J. Leszczynski, "Structure and energetics of (111) surface of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: insights from DFT including periodic boundary approach", *ACS Omega*, Vol. 3, No. 2, 2018, pp. 1881–1888, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01921>.
24. K. Ding, B. Chen, Z. Fang, Y. Zhang, and Z. Chen, "Why the photocatalytic activity of Mo-doped BiVO<sub>4</sub> is enhanced: a comprehensive density functional study", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 16, 2014, pp. 13465–13476, doi: <https://doi.org/10.1039/c4cp01350f>.