

## 전자밀도함수이론을 이용한 세륨 산화물의 (111) 표면에서 일어나는 물 흡착 과정 분석

최혁 · 강은지 · 김현유<sup>†</sup>  
충남대학교 신소재공학과

## Theoretical Investigation of Water Adsorption Chemistry of CeO<sub>2</sub>(111) Surfaces by Density Functional Theory

Hyuk Choi, Eunji Kang and Hyun You Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University,  
Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received April 22, 2020 : Revised May 6, 2020 : Accepted May 8, 2020)

**Abstract** Cerium oxide (ceria, CeO<sub>2</sub>) is one of the most wide-spread oxide supporting materials for the precious metal nanoparticle class of heterogeneous catalysts. Because ceria can store and release oxygen ions, it is an essential catalytic component for various oxidation reactions such as CO oxidation (2CO + O<sub>2</sub> → 2CO<sub>2</sub>). Moreover, reduced ceria is known to be reactive for water activation, which is a critical step for activation of water-gas shift reaction (CO + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>). Here, we apply van der Waals-corrected density functional theory (DFT) calculations combined with U correction to study the mechanism of water chemisorption on CeO<sub>2</sub>(111) surfaces. A stoichiometric CeO<sub>2</sub>(111) and a defected CeO<sub>2</sub>(111) surface showed different water adsorption chemistry, suggesting that defected CeO<sub>2</sub> surfaces with oxygen vacancies are responsible for water binding and activation. An appropriate level of water-ceria chemisorption energy is deduced by vdW-corrected non-local correlation coupled with the optB86b exchange functional, whereas the conventional PBE functional describes weaker water-ceria interactions, which are insufficient to stabilize (chemisorb) water on the ceria surfaces.

**Key words** density functional theory, cerium oxide, chemisorption, water.

### 1. 서 론

산화물 지지체와 귀금속 나노입자로 이루어진 나노촉매는 다양한 불균일 촉매 반응에 다양하게 활용된다.<sup>1-3)</sup> 산화물 지지체 입자는 귀금속 나노입자를 고정하고 이들에 대해 구조적 안정성을 부여하려는 목적으로 도입되었다. 그러나 최근 귀금속 나노입자와 산화물 지지체의 전기적, 구조적 결합 및 상호작용이 귀금속 나노입자의 촉매 활성에 영향을 미치는 것뿐 아니라 금속-산화물 계면이 직접적인 반응점으로 작용한다는 사실이 밝혀지면서 산화물 지지체를 디자인하거나 산화물 지지체

의 특성을 이해하는 것이 중요해지고 있다.<sup>4-10)</sup>

세륨 산화물(CeO<sub>2</sub>, Ceria)은 산소를 저장하고 공급할 수 있다는 특성으로 인해 다양한 불균일 촉매의 지지체로 사용되거나<sup>5,8,11-13)</sup> 고체산화물 연료전지의 전해질로<sup>9,14,15)</sup> 폭넓게 활용된다. 특히 귀금속 나노입자와 강한 전기적 상호작용을 일으켜 귀금속 나노입자 혹은 귀금속 원자를 고정하고<sup>10)</sup> 귀금속-CeO<sub>2</sub> 계면에서 산화반응을 일으킨다.<sup>4,10)</sup> 또한, 물 분자를 흡착하여 활용할 수 있다는 점에서 물을 산소 공급원으로 활용하는 수성가스 전환반응(water-gas shift reaction, WGS, CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>)에도 활용도가 높다.<sup>16-19)</sup> 후자의 수성가스 전환반

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : kimhy@cnu.ac.kr (H. Y. Kim, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

응은 메탄의 개질을 통해 생산되는 수소에 함유된 일산화탄소를 제거할 수 있는 기초 화학반응이며,<sup>20)</sup> 고분자 전해질 연료전지에 활용되는 백금 나노입자 촉매의 일산화탄소 피독 현상을 방지하기 위해 꼭 필요한 과정이다.<sup>21)</sup> 최근 주목받고 있는 저온 WGS용 촉매들은 금, 백금 등의 나노입자와 CeO<sub>2</sub>를 위시한 환원성 산화물 지지체의 복합 촉매이며,<sup>16,22,23)</sup> 금속 나노입자들이 일산화탄소의 흡착과 활성화를 담당하고 CeO<sub>2</sub>에서 물 분자의 활성화를 담당하는 것으로 보고되고 있다.

비록, CeO<sub>2</sub>가 금속 나노입자와 함께 존재하는 경우 물의 화학 흡착과 활성화에 기여한다는 사실이 여러 실험 결과들을 통해 보고되고는 있으나 아직 이에 대한 정확한 화학적 메커니즘은 알려져 있지 않다. 특히, CeO<sub>2</sub>의 어떠한 구조적, 화학적 특성이 물의 흡착과 분해를 가능하게 하는지에 대한 정확한 이해는 부족하다. 일반적으로 전자밀도함수 이론(density functional theory, DF)을 이용한 양자화학 계산이 난이도가 높은 분석적인 실험을 수행하기 어려운 나노 촉매의 화학적 특성을 확인하기 위해 활용된다. 그러나 CeO<sub>2</sub>와 같은 금속 산화물에 대한 DFT 계산 결과에서 나타나는 *d* 혹은 *f* 전자들의 delocalization 문제와 물 분자에 대한 계산을 수행하는 경우 예상되는 반 데어 발스(van der Waals, vdW) 힘에 대한 적절한 고려가 필요하다는 제약 때문에 활발한 연구가 이루어지고 있지 않다.

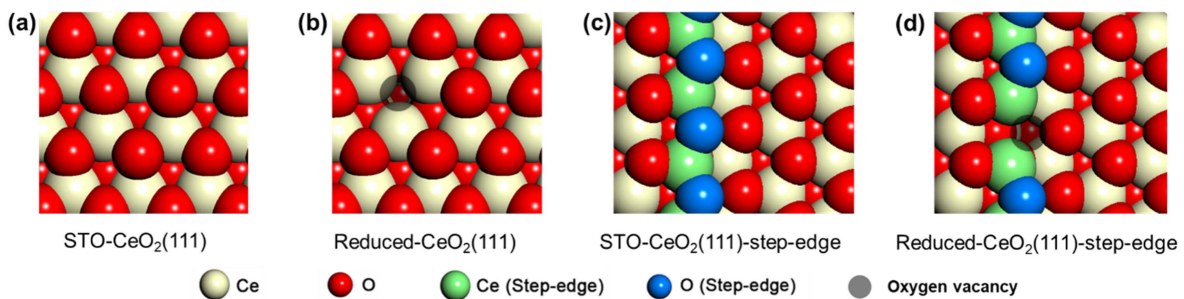
본 논문에서는 vdW-corrected DFT 계산을 활용하여 stoichiometric(STO) CeO<sub>2</sub> 표면과 산소 공공이 존재하는 환원된 CeO<sub>2</sub>(reduced CeO<sub>2</sub>) 표면에서 물의 흡착 과정을 관찰하였다. 최근 실험<sup>24)</sup> 및 계산 결과<sup>25)</sup>들과 비교하여 물의 흡착 특성을 분석하였으며, CeO<sub>2</sub> 표면에 존재하는 산소 공공이 물의 분리적 흡착과 함께 활성화를 이룰 수 있는 흡착 지점이라는 것을 확인하였다.

## 2. 연구방법

본 연구에서는 vienna ab-initio simulation package

(VASP)<sup>26)</sup> 프로그램을 사용하여 DFT 계산을 수행하였다. Ce 이온들의 localized *f* 전자의 상태를 묘사하기 위해 DFT+U 방법론을 활용하였으며,<sup>27)</sup> 이때 U<sub>eff</sub>는 5 eV로 설정하였다. 또한, vdW 힘에 대한 고려를 포함하기 위해서 Fernández-Torre가 보고한 바와 같이<sup>25)</sup> non-local correlation이 포함된 vdW-corrected vdW+DF<sup>28,29)</sup> 방법과 함께 optB86b exchange functional을 활용하였다. 또한, 일반적인 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) functional을 활용한 계산 결과 역시 수록하여 vdW-correction이 CeO<sub>2</sub>에 대한 물 분자의 흡착에 미치는 영향을 비교 관찰하였다. 400 eV의 에너지까지의 평면파 basis set을 활용하여 외곽 전자들을 나타내었으며, 외곽 전자들과 양이온으로 도입된 원자 중심부의 상호작용은 projector augmented wave method<sup>30)</sup>를 사용하여 표현하였다. Brillouin zone sampling은 gamma point만을 이용하였으며, 원자구조(geometry) 및 전자구조 최적화는 각각 0.01 eV/Å와 10<sup>-4</sup> eV의 정확도로 수행되었다. 페르미 레벨 근방의 전자들에 대한 원활한 계산 수렴을 위해 0.1 eV의 온도 변이 구간을 적용한 gaussian smearing function을 이용하였다. 물 분자의 이동을 위한 활성화 에너지 계산은 Henkelman 등에 의해 최적화된 climbing-image nudged elastic band<sup>31,32)</sup> 방법을 활용하였다.

STO-CeO<sub>2</sub>(111)는 6개의 원자층으로 이루어진 5 × 5 CeO<sub>2</sub>(111) slab를 이용해 묘사하였다. 표면에 산소 공공이 존재하는 Reduced-CeO<sub>2</sub>(111)은 CeO<sub>2</sub>(111) 표면에서 한 개의 산소 이온을 제거하여 준비하였으며, CeO<sub>2</sub>(111) 표면 자체의 구조적 변화에 따른 물 분자 흡착 정도의 차이를 관찰하기 위해 CeO<sub>2</sub>(111) 표면에 step-edge를 도입하였다. CeO<sub>2</sub>(111)-step-edge는 CeO<sub>2</sub>(111) 표면에 2/5 monolayer의 CeO<sub>2</sub> 구조체 (Ce<sub>10</sub>O<sub>20</sub>)를 추가하여 표현하였으며,<sup>5)</sup> STO와 Reduced의 두 가지 형태로 준비하였다. DFT 계산에 활용한 CeO<sub>2</sub>(111) 구조들을 Fig. 1에 나타내었다. 물 분자의 화학흡착 에너지는 E<sub>bind</sub>로 표기하였으며, 물이 흡착된 CeO<sub>2</sub>(111)의 총 에너지에서 물 분자의 에너지와 CeO<sub>2</sub>(111)의 에너지를 제외하여 계산하였다.



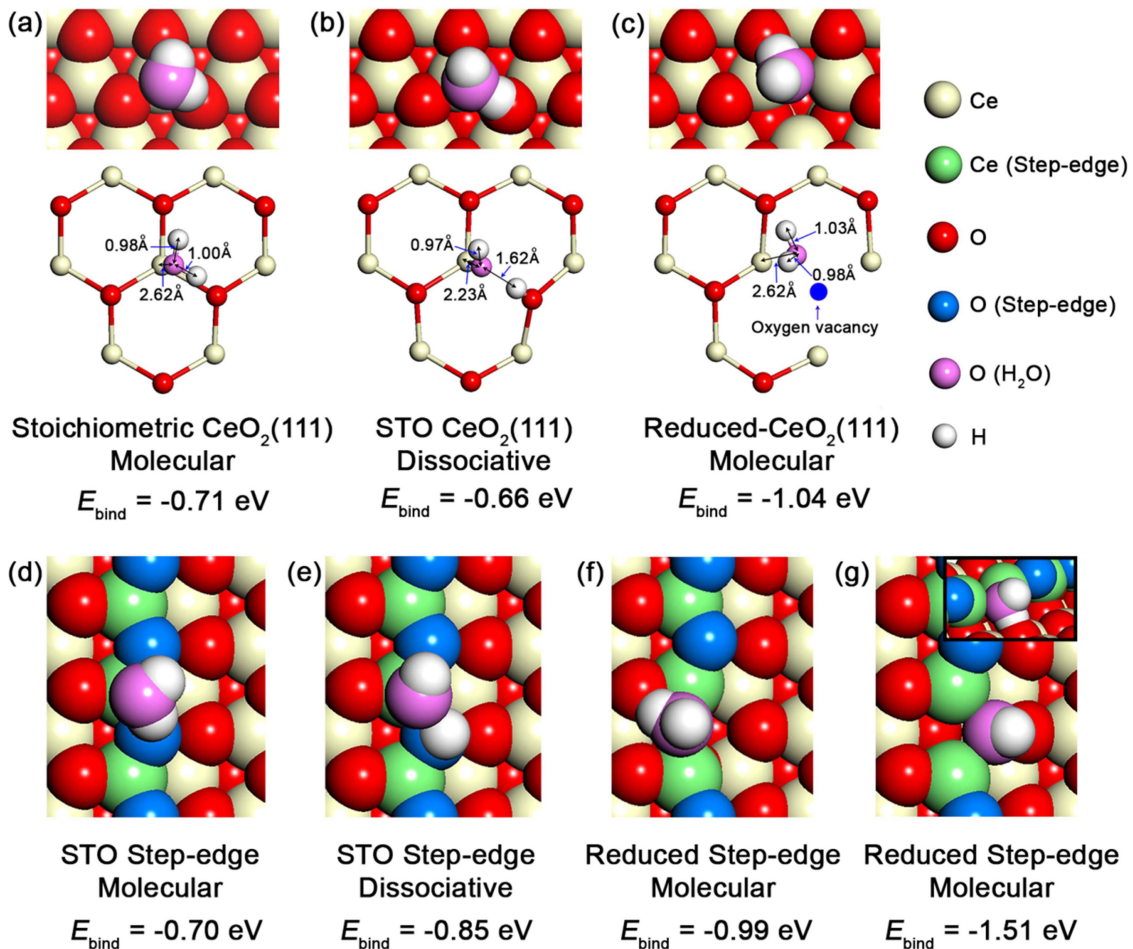
**Fig. 1.** Morphology of CeO<sub>2</sub>(111) models applied for DFT calculations. (a) STO-CeO<sub>2</sub>(111), (b) Reduced-CeO<sub>2</sub>(111), (c) STO-CeO<sub>2</sub>(111)-step-edge, and (d) Reduced-CeO<sub>2</sub>(111)-step-edge.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 계산에 사용한 STO- 및 Reduced-CeO<sub>2</sub>(111)과 함께 STO- 및 Reduced-CeO<sub>2</sub>(111)-step-edge 시스템의 구조를 보여준다. CeO<sub>2</sub>(111) 표면은 cubic fluorite 구조를 가지는 CeO<sub>2</sub>의 가장 안정한 면으로서 삼각형 구조로 교차하여 산소와 Ce이온들이 배치되어있으며, 표면에 다량의 산소 공공들이 생성될 수 있음이 알려져 있다.<sup>33)</sup> 본 연구자들은 일련의 논문들을 통해 CeO<sub>2</sub>에 존재하는 산소 공공과 step-edge가 CeO<sub>2</sub>위에 결합된 Au 나노입자의 촉매 특성을 활성화할 수 있다는 것을 발표한 바 있으며,<sup>5,11)</sup> 본 연구에서도 이와 같은 결합의 존재가 물 분자의 활성화에 미치는 영향을 조사하기 위해 위와 같은 다양한 구조의 CeO<sub>2</sub>(111)을 도입하였다.

Fig. 2(a)-2(c)는 STO-CeO<sub>2</sub>(111)과 Reduced-CeO<sub>2</sub>(111)에 흡착하는 가장 안정한 물 분자 구조를 나타낸다. STO-CeO<sub>2</sub>(111)의 경우 Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)와 같이 두 가지 경우의 물 분자 흡착 구조가 나타난다. Fig. 2(a)와 같은

분자형 흡착(molecular adsorption)은 물 분자의 H-O 결합 길이가 원래의 길이(1.00 Å) 대비 차이가 크지 않으나, Fig. 2(b)에 나타낸 분리형 흡착(dissociative adsorption)의 경우 두 개의 H-O 결합 중 하나가 1.62 Å로 60 % 가량 길이가 증가한 것으로 나타났다. 이 두 경우의  $E_{\text{bind}}$ 는 분자형 흡착이 -0.71 eV, 분리형 흡착이 -0.66 eV로 무시할 만큼 근소한 차이를 보여, 두 가지 형태의 물 분자 흡착이 모두 가능함을 보여준다. 특이한 것은 산소 공공이 존재하는 Reduced-CeO<sub>2</sub>(111)의 경우에도 분자형 흡착 형태가 나타나며, TiO<sub>2</sub>의 경우와는 다르게 CeO<sub>2</sub>(111)에 존재하는 산소 공공이 물 분자에 의해 직접적으로 healing되지 않는다는 것이다. 또한 Reduced-CeO<sub>2</sub>(111) 시스템의 물 분자 흡착 지점은 산소 공공 근처의 Ce<sup>3+</sup> 이온으로, 산소 공공이 형성되면서 환원된 Ce<sup>3+</sup> 이온과 물 분자의 산소 이온이 결합하는 분자형 흡착 형태를 나타낸다. 이 때,  $E_{\text{bind}}$ 가 -1.04 eV로서 가장 강하여[Fig. 2(c)] 물 분자를 강하게 흡착하기 위해 산소 공공의 존재가 필수적임을 나타낸다.



**Fig. 2.** Geometry and adsorption energy of a water molecules on CeO<sub>2</sub>(111) systems.  $E_{\text{bind}}$  represent the energy of water adsorption. Two kinds of water adsorption modes: dissociative and molecule, are accordingly noted with corresponding  $E_{\text{bind}}$ .

**Table 1.** Tabulated binding energy of a water molecule on CeO<sub>2</sub>(111) surface models.<sup>a,b</sup>

(eV)	STO-CeO <sub>2</sub> (111)	Reduced-CeO <sub>2</sub> (111)	STO-CeO <sub>2</sub> (111) step-edge	Reduced-CeO <sub>2</sub> (111) step-edge
PBE	-0.51 (M)	-0.86 (M)	-0.55 (M)	-0.81 (M)
	-0.49 (D)		-0.65 (D)	-1.26 (M)
optB86b-vdW+DF	-0.71 (M)	-1.04 (M)	-0.70 (M)	-1.51 (M)
	-0.66 (D)		-0.85 (D)	

<sup>a</sup>(D) and (M) denotes dissociative and molecular adsorption, respectively.

<sup>b</sup>Refer to Fig. 2 for adsorption geometries.

Table 1에 나타난 PBE와 optB86b-vdW+DF 방법을 활용해 계산한 물 분자의 흡착 에너지 결과들을 비교하면 모든 경우에서 optB86b-vdW+DF가 약 0.2 eV 내외로  $E_{\text{bind}}$ 를 강하게 묘사함을 알 수 있다. 이는 극성이 강한 물 분자와 CeO<sub>2</sub> 표면의 흡착 에너지를 DFT를 이용하여 계산하는 경우 vdW 힘에 대한 고려의 여부에 따라 CeO<sub>2</sub>를 활용한 촉매 반응 경로의 포텐셜 에너지 분포에 차이가 나타날 수 있음을 의미하며, 관련 DFT 계산에 vdW-correction을 도입해야함을 보여준다.

Fig. 2(d)와 2(e)에 나타난 STO-CeO<sub>2</sub>(111)-step-edge의 물 분자 흡착 에너지는 STO- STO-CeO<sub>2</sub>(111) 대비 약간 증가하여 CeO<sub>2</sub>(111) 표면에 존재하는 원자구조 차이에 따라  $E_{\text{bind}}$ 가 변화할 수 있음을 보여준다. 그러나 그 최대 차이가 0.14 eV로서 무시할 만큼 작았기 때문에 실질적인 물 분자의 흡착과 활성화에 대한 영향은 크지 않을 것으로 예측된다. 이에 반해 Fig. 2(f)와 2(g)에 나타난 Reduced-CeO<sub>2</sub>(111)-step-edge의 물 분자  $E_{\text{bind}}$ 는 -1.51 eV까지 증가하여 Fig. 2(c)의 Reduced-CeO<sub>2</sub>(111) 대비 약 50% 증가한 유의미한 변화 값을 보여준다. 특이한 것은 이 경우 물 분자가 CeO<sub>2</sub>(111)의 step-edge에 걸쳐 있는 형태로 분자형 흡착을 한다는 것이며, 실제 이와 같은 특이한 흡착 형태가 촉매 반응환경에서 관찰될 수 있는지는 논외로 하더라도 최소한 CeO<sub>2</sub>(111)의 표면 원자구조 변화에 따라 물 분자의 흡착에 대한 CeO<sub>2</sub>의 경향성이 변화할 수 있다는 것을 보여준다.

위와 같은 결과들은 CeO<sub>2</sub> 나노입자의 산소 공공 형성에너지의 위치 및 크기 의존성을 보고한 기존 논문들의 결과와<sup>34)</sup> 유사하게 CeO<sub>2</sub> 표면의 산소 공공 유무와 표면 구조가 CeO<sub>2</sub>의 물 흡착 및 활성화에 영향을 줄 수 있음을 증명한다. 특히 후자의 경우는 CeO<sub>2</sub>를 나노입자화 하여 크기를 조절할 경우 물 분자에 대한 활성화 정도를 미세 조정할 가능성이 있음을 제시한다.

잘 알려진 바와 같이 촉매가 활성화 대상인 반응물 분자를 흡착하는 경우 너무 강하거나 약한 흡착이 이루어지면, 반응물을 흡착하여 놓아주지 않거나 반응물을 흡착하여 안정화할 수 없게 된다. Fig. 2에 나타난 물 분자의 흡착에너지들은 -0.66 eV에서 -1.51 eV까지의 분

포를 보이는데, 이들 중 -0.66 eV ~ -0.71 eV 사이의  $E_{\text{bind}}$ 를 나타내는 흡착 경우들은 물 분자의 엔트로피에 의한 화학 흡착에 대한 저항성 때문에 안정된 흡착 상태를 유지하기 어려울 것이다. 이와 같은 관점에서 CeO<sub>2</sub> 표면에 존재하는 산소 공공과 step-edge와 같은 구조적 결함은 CeO<sub>2</sub>가 물 분자를 흡착, 활성화하는데 기여할 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 물 분자의 흡착과 활성화를 위한 촉매 디자인을 위한 아이디어는 물론 물의 흡착을 활용한 습도 센서 활용과 디자인에 대한 원자 단위 분석 결과로 활용될 수 있다는 점에서<sup>35,36)</sup> 의의가 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 vdW힘이 고려된 전자밀도함수이론 계산을 이용하여 CeO<sub>2</sub>(111)의 물 분자에 대한 화학 흡착 에너지를 계산하고 이에 대한 CeO<sub>2</sub> 표면의 산소 공공과 구조적 결함의 영향을 분석하였다. 일반적인 PBE exchange-correlation functional에 비해 vdW 힘이 고려된 optB86b-vdW+DF 계산 조건에서 좀 더 강한 물 분자의 흡착 에너지 결과를 얻을 수 있었으며, 특히 표면의 산소 공공과 구조적 결함의 존재가 물 분자의 흡착 에너지를 엔트로피에 의한 흡착 저항 정도 이상으로 강화할 수 있음을 발견하였다. 이와 같은 결과들은 금속 나노입자와 CeO<sub>2</sub>가 결합된 복합 나노촉매를 WGS와 같은 물 분자의 활성화가 필요한 촉매 반응에 적용하는 경우 CeO<sub>2</sub>의 역할이 물 분자를 흡착, 활성화하여 공급하는 것에 있음을 의미한다. 기존의 연구들에 의해 CeO<sub>2</sub>가 CO 분자를 흡착할 수 없음을 고려하면,<sup>37)</sup> 예를 들어 Au 나노입자와 CeO<sub>2</sub>로 이루어진 촉매의 경우 Au가 CO를 흡착하여 활성화하고, CeO<sub>2</sub>가 물 분자를 흡착하고 활성화하는 메커니즘으로 촉매 반응이 일어날 것임을 알 수 있다. 본 연구 결과는 금속 나노입자와 산화물 지지체로 이루어진 나노촉매를 이용해 촉매 반응의 경로와 반응성 분석을 수행하기에 앞서 금속 나노입자와 산화물 지지체 자체의 화학적 특성을 분석하여 연구의 방향을 효율적으로 설정할 수 있음을 보여준다.

## Acknowledgement

This work was supported by research fund of Chungnam National University.

## References

1. T. Risse, S. Shaikhutdinov, N. Nilius, M. Sterrer and H.-J. Freund, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 949 (2008).
2. S. Schauermaun and H.-J. Freund, *Acc. Chem. Res.*, **48**, 2775 (2015).
3. S. Schauermaun, N. Nilius, S. Shaikhutdinov and H.-J. Freund, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1673 (2013).
4. M. Cargnello, V. V. Doan-Nguyen, T. R. Gordon, R. E. Diaz, E. A. Stach, R. J. Gorte, P. Fornasiero and C. B. Murray, *Science*, **341**, 771 (2013).
5. H. Y. Kim and G. Henkelman, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 216 (2013).
6. J. Graciani, K. Mudiyansele, F. Xu, A. E. Baber, J. Evans, S. D. Senanayake, D. J. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek and J. F. Sanz, *Science*, **345**, 546 (2014).
7. J. A. Rodriguez, D. C. Grinter, Z. Liu, R. M. Palomino and S. D. Senanayake, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 1824 (2017).
8. H. Ha, S. Yoon, K. An and H. Y. Kim, *ACS Catal.*, **8**, 11491 (2018).
9. Y. Choi, S. K. Cha, H. Ha, S. Lee, H. K. Seo, J. Y. Lee, H. Y. Kim, S. O. Kim and W. Jung, *Nat. Nanotechnol.*, **14**, 245 (2019).
10. M. Yoo, Y.-S. Yu, H. Ha, S. Lee, J.-S. Choi, S. Oh, E. Kang, H. Choi, H. An, K.-S. Lee, J. Y. Park, R. Celestre, M. A. Marcus, K. Nowrouzi, D. Taube, D. A. Shapiro, W. Jung, C. Kim and H. Y. Kim, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 1231 (2020).
11. H. Y. Kim and G. Henkelman, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2194 (2012).
12. H. Y. Kim, H. M. Lee and G. Henkelman, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1560 (2012).
13. L. Zhang, H. Y. Kim and G. Henkelman, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2943 (2013).
14. C. Madhuri, K. Venkataramana, A. Nurhayati and C. V. Reddy, *Curr. Appl. Phys.*, **18**, 1134 (2018).
15. P. Kim-Lohsoontorn, N. Laosiripojana and J. Bae, *Curr. Appl. Phys.*, **11**, S223 (2011).
16. J. A. Rodriguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans and M. Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1329 (2007).
17. J. A. Rodriguez, J. Graciani, J. Evans, J. B. Park, F. Yang, D. Stacchiola, S. D. Senanayake, S. Ma, M. Perez and P. Liu, *Angew. Chem.*, **121**, 8191 (2009).
18. J. A. Rodriguez, J. C. Hanson, D. Stacchiola and S. D. Senanayake, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 12004 (2013).
19. A. Bruix, J. A. Rodriguez, P. J. Ramirez, S. D. Senanayake, J. Evans, J. B. Park, D. Stacchiola, P. Liu, J. Hrbek and F. Illas, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8968 (2012).
20. H. Y. Kim and P. Liu, *ChemCatChem*, **5**, 3673 (2013).
21. C. Ratnasamy and J. P. Wagner, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, **51**, 325 (2009).
22. J. B. Park, J. Graciani, J. Evans, D. Stacchiola, S. D. Senanayake, L. Barrio, P. Liu, J. F. Sanz, J. Hrbek and J. A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 356 (2010).
23. J. B. Park, J. Graciani, J. Evans, D. Stacchiola, S. Ma, P. Liu, A. Nambu, J. F. Sanz, J. Hrbek and J. A. Rodriguez, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **106**, 4975 (2009).
24. D. R. Mullins, P. M. Albrecht, T.-L. Chen, F. C. Calaza, M. D. Biegalski, H. M. Christen and S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 19419 (2012).
25. D. Fernandez-Torre, K. Kosmider, J. Carrasco, M. V. Ganduglia-Pirovano and R. Perez, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 13584 (2012).
26. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **54**, 11169 (1996).
27. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **57**, 1505 (1998).
28. K. Jiri, R. B. David and M. Angelos, *J. Phys. Condens. Matter.*, **22**, 022201 (2010).
29. J. Klimes, D. R. Bowler and A. Michaelides, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **83**, 195131 (2011).
30. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **50**, 17953 (1994).
31. G. Henkelman and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9978 (2000).
32. G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9901 (2000).
33. F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli and R. Rosei, *Science*, **309**, 752 (2005).
34. C. Loschen, A. Migani, S. T. Bromley, F. Illas and K. M. Neyman, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 5730 (2008).
35. S. Yu, H. Zhang, C. Lin and M. Bian, *Curr. Appl. Phys.*, **19**, 82 (2019).
36. S.-L. Zhang, H.-H. Choi, H.-Y. Yue and W.-C. Yang, *Curr. Appl. Phys.*, **14**, 264 (2014).
37. K. Mudiyansele, H. Y. Kim, S. D. Senanayake, A. E. Baber, P. Liu and D. Stacchiola, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 15856 (2013).

### <저자소개>

#### 최혁

충남대학교 신소재공학과 학생 (대학원생)

#### 강은지

충남대학교 신소재공학과 학생 (대학원생)

#### 김현유

충남대학교 신소재공학과 부교수