

## Water Oxidation on the (0001) Surface of Ni<sub>2</sub>P Electrocatalyst : First Principles Study

이태형, 장호원\*

재료공학부, 서울대학교, 1 관악로, 관악구, 서울 161-742

sunshinety@snu.ac.kr

본 연구에서는 Ni<sub>2</sub>P에서의 물의 산화를 Density Functional Theory(DFT) 계산을 이용하여 그 메커니즘을 확인하였다. 기존의 Ni<sub>2</sub>P 각 면의 표면 에너지에 관한 연구를 바탕으로 하여 P termination 된 (0001)면을 선택하였고 흡착 에너지를 계산하여 표면에 hydroxide와 oxygen coverage를 결정하였다. 산소 생성 반응의 각 단계는 두 개의 site에서 계산되었고 두 site 모두 반응 결정 단계는 \*OOH가 형성되는 단계였다. 과전압 값을 비교한 결과 center site가 더 선호됨을 확인하였고 Center site에서 pH=14 일 때의 과전압 값은 0.64 eV으로 계산되었다.

### 소개

오늘날 새로운 에너지원으로 수소가 각광받고 있고 이에 따라 수소를 생성하는 물 분해 분야는 많은 주목을 받고 있다. 물 분해는 수소 생성 반응(HER; hydrogen evolution reaction)과 산소 생성 반응(OER; oxygen evolution reaction)이 각각 진행되면서 일어난다. 이론적으로 물 분해 시 외부에서 인가하여야 하는 전압은 1.23 V로 알려져 있으나 여러 가지 요인에 의하여 실제 물 분해에 필요한 인가 전압은 이보다 높다. 이 때 1.23 V에서 추가적으로 가해 주어야 하는 전압을 과전압(overpotential)이라 부른다. 과전압 발생에 따른 수소 에너지 전환 효율 감소를 막기 위하여 여러 가지 촉매들이 사용된다. OER의 경우 Ru나 Ir의 산화물이 낮은 과전압을 가져 많은 연구가 진행되었다. 하지만 Ru와 Ir의 희소성에 따른 비용 문제가 대두됨에 따라 이들 희토류 금속을 대체할 수 있는 물질을 찾으려는 노력이 근래에 진행되고 있다. [1]

Ru와 Ir의 대체재로서 가장 많이 연구되고 있는 물질로는 Ni, Mo, Co, Fe 등의 전이 금속이 있다. 이들 전이 금속의 합금으로 이루어진 촉매 물질들의 경우 Ir, Ru를 사용한 촉매의 과전압과 거의 비슷한 과전압을 나타낸다는 연구가 지속적으로 발표되어 왔다. 뿐만 아니라 이들 전이 금속의 산화물, 황화물 그리고 인화물 촉매들의 성능에 관한 연구 또한 다방면으로 진행되고 있다. [2-4]

언급한 물질들 중 니켈 인화물(Ni-P)의 경우 다양한 합성 방법과 OER, HER 두 반응 모두에 bifunctionality를 가져 다른 촉매 물질들과 비교하였을 때 우수한 성능을 낼 수 있다. [5-7] 일반적으로 대부분의 촉매들은 HER 반응의 경우 산 전해질에서, OER의 경우 염기 전해질에서 낮은 과전압을 가진다. 하지만 Ni-P 촉매는 염기 전해질에서 적절한 수준의 OER, HER 과전압을 가지므로 이는 수소 생성 셀의 구조를 단순화 할 수 있다는 장점을 가진다.

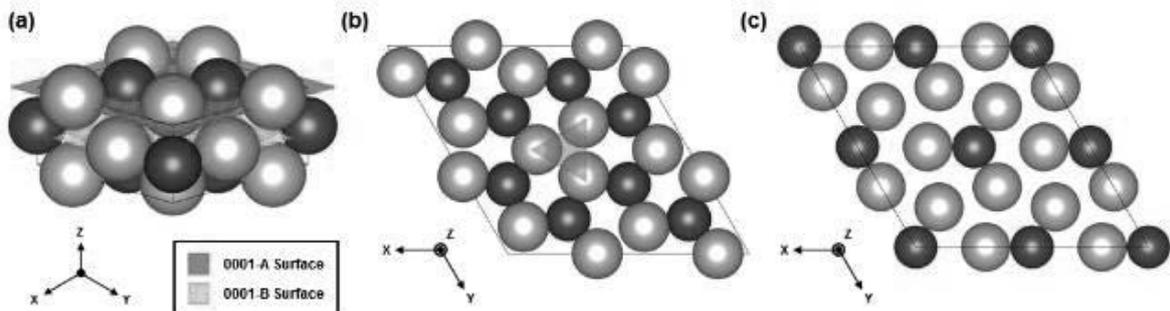


Figure 1. (a)  $Ni_2P$  bulk supercell의 구조. (b) 초록색으로 표시된  $Ni_3P_2$ 로 구성된 면(0001-A)과 (c) 자주색으로 표시된  $Ni_3P$ 로 구성된 면 (0001-B)가 반복되면서  $Ni_2P$ 를 구성. 그림에서 Ni는 은색, P는 보라색으로 표시.

현재 Ni-P 촉매에 관한 제일 원리 계산을 이용한 연구는 HER의 경우 어느 정도 진행되어 있는 반면, 상대적으로 OER에 대하여는 많지 않다. 따라서 본 연구에서는 Ni-P 촉매에서의 OER 과정을 계산하고 이를 통하여 특정 면 위에서의 OER이 일어나는 site를 찾고 과전압 값과 반응 결정 단계를 확인하였다.

### 이론 및 계산방법

본 연구에서는 Density Functional Theory를 기반으로 하여 제일 원리 계산을 통해 재료의 에너지를 계산하였다. 이를 위해 Nano EDISON

(<https://nano.edison.re.kr/web/portal/simulation>)에서 제공하는 Linear Combination of Atomic Orbitals(LCAO)기반 Density Functional Theory Science App을 이용하였다. 세부적으로는 PBE functional 그리고 exchange-correlation interaction은 Generalized Gradient Approximation (GGA)를 사용하였다. [8]

추가적으로 Load가 큰 계산의 원활한 진행을 위하여 Projector-Augmented wave (PAW) method [9]를 이용하여 Vienna ab initio simulation package (VASP) [10]로 계산을 수행하였다. Energy cut-off와 k-point grid를 결정하기 위하여 Convergence test를 진행하였고, system의 총 에너지가 1 meV/Å 이내로 수렴하도록 하였다. 그 결과 400 eV의 energy cut-

off와 5x5x1의 Gamma centered k-point grid로 본 연구의 계산을 진행하였다. 이는 LCAODFT와 VASP 모두에 동일하게 적용되었다.

계산에 사용된  $Ni_2P$ 의 bulk 구조는 Fig. 1과 같이 나타난다. Junjie He et al.의 연구에 따르면  $Ni_2P$ 에서 표면 형성 시, 0001 면이 다른 면들에 비해 표면 에너지가 안정하므로 더 넓은 면적을 가지게 된다. [11] 따라서 본 연구에서는  $Ni_2P$  촉매 합성 시 가장 넓은 면적을 가질 것이라고 추측되는 (0001)면에 대해서 계산을 진행하였다. Fig. 1(a)에서 확인할 수 있듯이  $Ni_2P$ 의 (0001)면은 Fig. 1(b)와 Fig. 1(c)의 두 면으로 구성된다. 앞서 언급한 연구에서는 (0001)면들의 표면 에너지 역시 비교하였는데 (0001)-A 특히 Fig. 1(b)의 초록색 삼각형으로

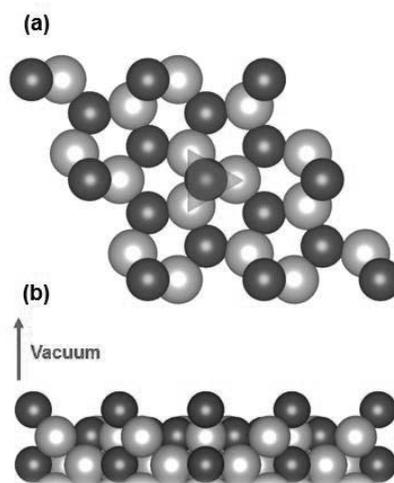


Figure 2. P-terminated (0001)-A 표면을 가지는 Slab. (a) upper view 와 (b) side view

표시된 부분이 P로 termination된 (0001)-A-P가 가장 안정함을 보였다.

위와 같은 연구를 바탕으로 P terminated (0001)-A 표면을 가지는 Slab을 구성하였고 이는 Fig. 2에서 확인할 수 있다. Slab의 두께는 layer 수를 1개부터 7개까지 늘려 가면서 표면 에너지를 계산하여 표면 에너지 변화가 0.01 eV/Å<sup>2</sup> 이하가 되도록 하였고 그 결과 5 layer 두께로 결정하였다. Ni<sub>2</sub>P는 hexagonal unit cell을 가져 a=5.87Å, 표면에 수직한 방향으로 slab 간의 영향을 배제하기 위하여 15Å의 vacuum을 주어 c = 41.88Å의 lattice parameter로 정하였다. 이 때 모든 구조는 완전하게 relax 하였다.

또한 표면의 수용액 내에서의 표면 dangling bond의 termination을 감안하여 4종류의 model을 Fig. 3과 같이 고려하였다. 이 때 각각의 model은 oxygen과 hydroxide의 coverage 비율에 따라 M1~4로 구성되었다. 그리고 각 model의 표면이 termination 되지 않은 상태의 slab에 대한 adsorption energy를 구하여 가장 선호되는 termination model을 확인하고자 하였다.

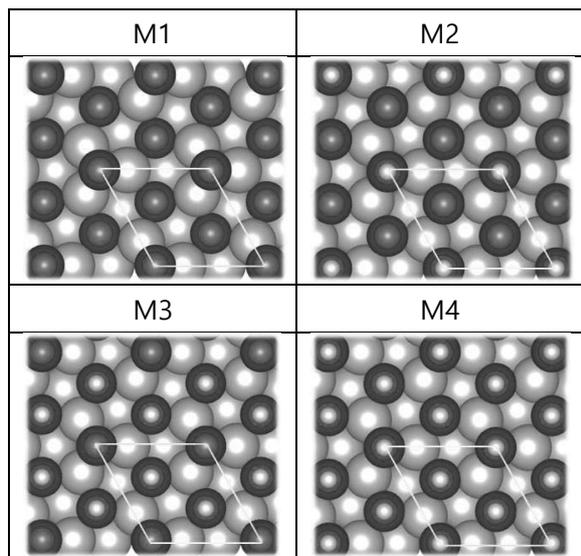


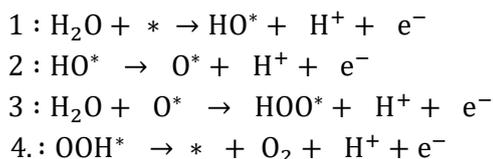
Figure 3. Ni<sub>2</sub>P (0001)-A-P slab termination model. 산소는 빨강 수소는 흰색으로 표시.

	M1	M2	M3	M4
Adsorp. E (eV)	-10.06	-15.11	-15.79	-13.33

Table 1. 각 model의 O, OH 흡착 에너지. 각각의 에너지는 unit cell에 대한 값을 나타냄.

Table 1.의 각 model 별 흡착 에너지 값을 보면 M3의 흡착 에너지가 가장 작은 값, 즉 가장 안정한 상태로 항함을 확인할 수 있다. 따라서 수용액 속의 Ni<sub>2</sub>P 촉매는 M3의 surface termination을 가진다고 가정하고 이후의 계산을 진행하였다.

본 연구에서는 Ref [12]에서 이용한 방법을 통하여 OER의 계산을 진행하였다. 이 방법에 따르면 OER 반응의 energy barrier는 각 중간 단계의 자유 에너지 차이에 따라 나타난다. Kinetic barrier의 경우는 본 연구의 모델에서는 고려하지 않았다. OER의 각 반응 단계들은 아래와 같이 나타낼 수 있다. [13]



위의 반응 단계의 에너지를 계산하기 위하여 고려되어야 할 점들은 다음과 같다. 먼저 각 반응 단계가 H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>를 포함하므로 이 에너지를 계산하기 위하여 기준 전극을 표준 수소 전극(NHE)으로 설정한다. 이 때 pH=0, p=1bar 그리고 T=298 K 일 때 H<sup>+</sup>(aq) + e<sup>-</sup>의 자유 에너지는 1/2H<sub>2</sub> 기체의 자유 에너지와 동일하다.

다음으로 각 단계의 자유에너지 차는 ΔG = ΔE + ΔZPE - TΔS로 나타낼 수 있다. 이 때 DFT 계산으로 구해지는 각 단계의 에너지 차

는 ΔE에 해당한다. ΔZPE(zero point energy)와 엔트로피는 각각 DFT를 이용한 vibrational frequency 계산과 thermodynamic table[14]를 통하여 구할 수 있다.

또한 이후 각 단계에 인가되는 전압에 따른 에너지 변화는 ΔG = -neU (U는 인가 전압)와 같이 나타난다.

pH의 경우 앞서 언급한 것과 같이 기존 계산 결과값은 pH=0에 해당하고 pH가 0이 아닌 경우 ΔG<sub>pH</sub>(pH) = -kT ln(10)•pH의 correction이 적용된다.

복잡한 전자 구조를 가진 O<sub>2</sub>의 에너지 계산을 피하기 위하여 O<sub>2</sub>의 에너지는 ΔG<sub>[H<sub>2</sub>O→2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>]} = 4.92 eV = E<sub>O<sub>2</sub></sub> + 2E<sub>H<sub>2</sub></sub> + (ΔZPE-TΔS)<sub>[H<sub>2</sub>O→2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>]}</sub>의 관계를 이용하여 간접적으로 구하였다.</sub>

Step	Reaction	ΔZPE-TΔS (eV)
R1	H <sub>2</sub> O + * → HO* + 1/2 H <sub>2</sub>	0.53
R2	HO* → O* + 1/2 H <sub>2</sub>	-0.4
R3	H <sub>2</sub> O + O* → HOO* + 1/2 H <sub>2</sub>	0.45
R4	HOO* → * + O <sub>2</sub> + 1/2 H <sub>2</sub>	-0.58

Table 2. OER 각 반응 step의 Zero-Point Energy 와 엔트로피 변화

Table 3. Center site에서의 OER step 에너지 변화

step	ΔG	
R2	1.11 eV	- eU -kT ln(10)•pH
R3	2.25 eV	
R4	1.44 eV	
R1	0.12 eV	

**결과 및 논의**

Fig. 3 의 M3 표면을 보면 노란색 선으로 표시된 unit cell 에서 hydroxide 가 흡착되어 있는 center site 와 oxygen 이 흡착되어 있는 vertex site 가 존재함을 알 수 있다. 이들 site 는 서로 equivalent 하지 않으므로 서로 다른 OER 거동을 보일 것임을 알 수 있다.

먼저 center site에 대하여 각 반응 단계의 에너지 차이를 나타내면 Table 3과 같다. 이 때 각 반응 단계 에너지 차이는 아래와 같이 계산 된다.

$$\Delta G = \Delta E + E_{pro} - E_{re} + (\Delta ZPE - T\Delta S) - eU - kT \ln 10 \cdot pH$$

여기서 ΔE는 반응 전후 분자가 흡착된 slab 의 에너지 차이, E<sub>pro</sub>와 E<sub>re</sub>는 각각 생성물과 반응물의 에너지이다. Center site의 경우 기존에 OH에 의해 termination 되어 있으므로 R2부터 OER이 진행된다.

OER 각 반응의 에너지 변화 값을 확인하면 center site 에서는 \*OOH가 형성되는 R3에서

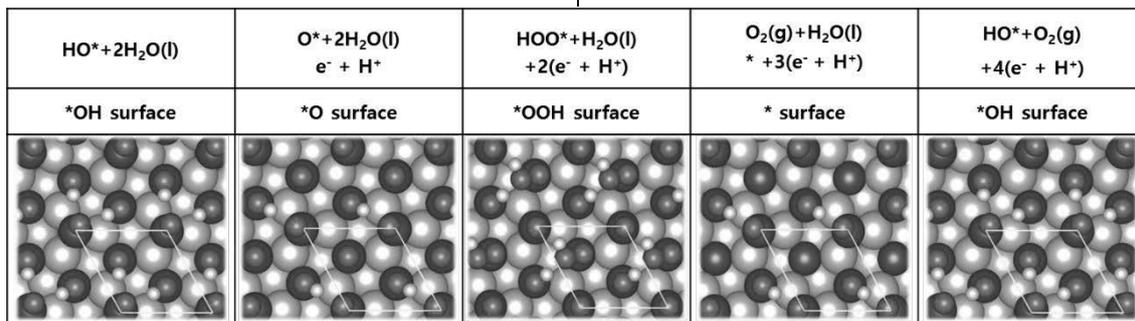


Figure 4. center site 에서 각 반응 단계의 표면 구조

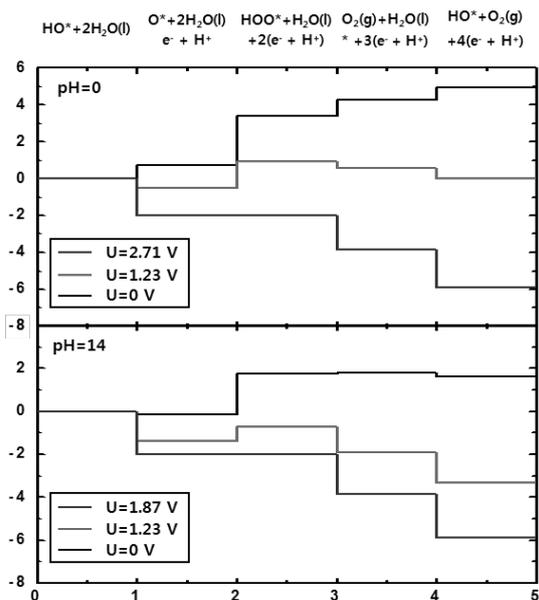


Figure 5. Center site 에서 OER 중간 단계의 자유에너지

그 값이 가장 큼을 확인할 수 있다. 따라서 이 때 반응 결정 단계는 R3이 된다.

촉매에서 OER 반응이 일어나도록 하기 위해 1.23 V에서 추가적으로 더 인가해 주어야 하는 과전압 값은 Fig. 6을 통하여 확인 가능하다. OER이 일어나기 위해서는 각 중간 단계 반응이 일어날 때 항상 반응 전 단계보다 반응 후 단계의 에너지 상태가 낮아야 한다.

Step <sup>⊕</sup>	ΔG <sup>⊕</sup>	
R3 <sup>⊕</sup>	3.12 eV <sup>⊕</sup>	- eU <sup>⊕</sup> -kT ln(10)·pH <sup>⊕</sup>
R4 <sup>⊕</sup>	2.24 eV <sup>⊕</sup>	
R1 <sup>⊕</sup>	-0.73 eV <sup>⊕</sup>	
R2 <sup>⊕</sup>	0.29 eV <sup>⊕</sup>	

Table 9. Vertex site 에서의 OER 에너지 변화

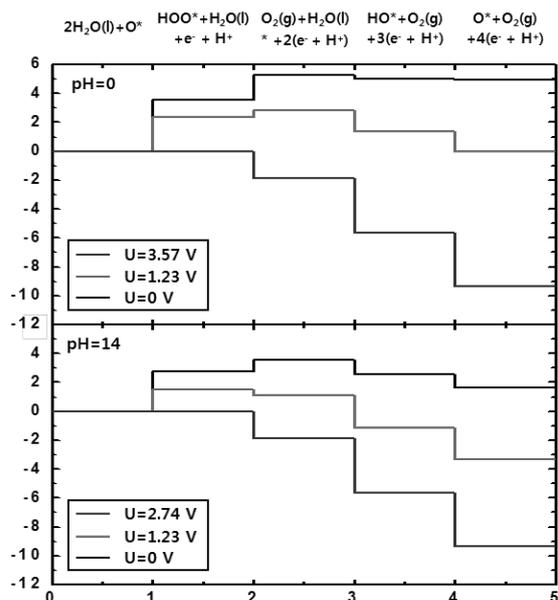


Figure 7. Vertex site 에서 OER 중간 단계의 자유 에너지

Fig. 6에 따르면 center site의 경우 pH=0인 경우는 U=2.71 V의 전압을 인가하여야 하고 pH=14일 때는 U=1.87 V의 전압을 필요로 한다. 따라서 pH가 0, 14일 때 각각의 과전압 값은 μ(pH=0)=1.48 V, μ(pH=14)=0.64 V이다.

다음으로 vertex site에 대해서도 마찬가지로 각 중간 단계의 에너지를 나타내면 Table 4와 같이 나타난다.

Vertex site는 기존에 O termination 된 상태이므로 R3부터 OER이 진행된다. Center site와 같이 Vertex site에서도 \*OOH가 형성되는 반응이 가장 큰 에너지 변화를 수반하여 반응 결정 단계로 작용하였다.

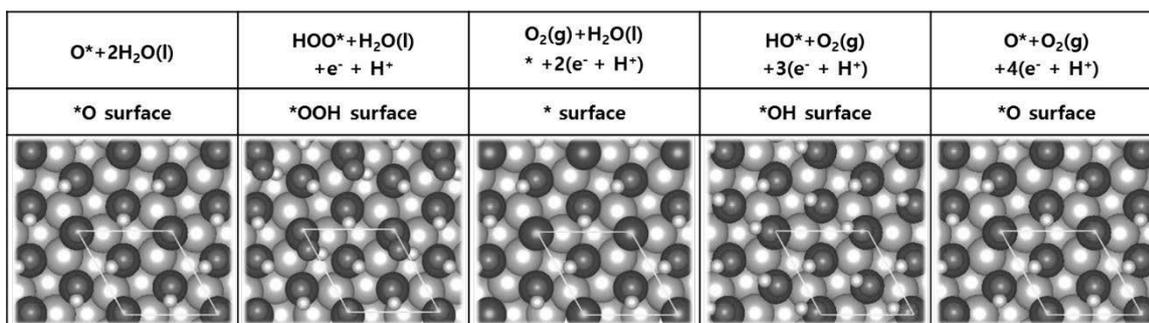


Figure 7. Vertex site 에서 각 단계의 표면 구조

Fig. 8에 따르면 OER이 진행되기 위해 인가하여야 하는 전압 값은 pH가 0일 때  $U=3.57$  V, pH가 14일 때  $U=2.74$  V로 나타난다. 따라서  $\mu(\text{pH}=0)=2.34$  V,  $\mu(\text{pH}=14)=1.51$  V임을 확인할 수 있다.

Center site와 Vertex site에서의 OER 과정을 비교해보면, 먼저 과전압 값을 볼 때 전압이 인가될 경우 OER은 center site에서 주요하게 일어날 것임을 알 수 있다. Center site에서 물 분해 반응이 더 용이하게 일어나는 것은 상대적으로 center site가 위로 돌출되어 있는 vertex site에 비해 전자의 이동이 용이한 Ni 원자들과 더 근접하게 위치하기 때문이다.

또한 실제 염기 전해질을 사용한  $\text{Ni}_2\text{P}$  물 분해 촉매의 과전압 실험값은 0.3~0.5 V인 것에 비해 [5-7,15] (0001)-A-P 면이 0.64 V의 상대적으로 큰 과전압 값을 가지는 것은 이 면 외의 다른 안정한, 그리고 물 분해 활성이 높은 면이 존재함을 뜻한다. 이는 언급하였던 표면의 Ni 원자에의 접근성과 밀접한 관련이 있을 것으로 보인다. 실제 Ni-P 촉매에서 Ni의 비율이 증가할 경우 OER 활성이, P의 비율이 증가하면 HER 활성이 증가함이 실험적으로 확인된 바 있다. [5] 따라서 이를 검증하기 위하여는 현재 면과 (0001)-B와 같은 Ni에의 접근성이 더 용이한 면에서 OER 활성의 비교가 추가적으로 진행되어야 할 것이다.

## 결론

본 연구에서는  $\text{Ni}_2\text{P}$  (0001)면 특히 P termination 된 면에서의 물의 산화에 대해 DFT 계산을 진행하였다. 계산은 열화학을 기반으로 하여 각 반응 단계의 에너지를 구하였고 단계 간의 에너지 차이를 통하여 물 분해가 일어나도록 하기 위해 필요한 인가전압을 확인하였다. 그 결과 (0001)-A-P 면에서 OER이 진행되는 site로는 center site와 vertex site 중

center site가 더 선호된다는 것을 알 수 있었다. 각 반응 단계의 에너지 계산을 통하여 두 site 모두 \*OOH가 형성되는 과정이 반응 결정 단계임을 확인하였다. 대부분의 OER 촉매가 강염기 전해질에서 이용된다는 것을 고려할 때 본 연구의 (0001)-A-P면에서의 과전압 값은 center site에서의 0.64 V가 된다. 이는 실제 실험값으로 나타나는 값보다 큰데 이는 본 연구의 표면보다 더 활성이 높은 면이 존재함을 나타낸다. 추후에 추가적으로 다른 면들에 대한 계산을 통하여 표면 Ni의 분포 정도에 따른 OER 활성 비교를 통해 이를 검증할 수 있을 것이다.

## 감사의 글

본 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2011-0020576)

## 참고문헌

- [1] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters and T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 4547-4557 (2015)
- [2] Y. F. Li and A. Selloni, *ACS. Catal.*, 4, 1148-1153 (2014)
- [3] Y. Dong, P. Zhang, Y. Kou, Z. Yang, Y. Li and X. Sun, *Catal. Lett.*, 145, 1541-1548 (2015)
- [4] B. M. Hunter, W. Hieringer, J. R. Winkler, H. B. Gray and A. M. Muller, *Energy Environ. Sci.*, 9, 1734 (2016)
- [5] P. W. Menezes, A. Indra, C. Das, C. Walter, C. Gobel, V. Gutkin, D. SchmeiBer and M. Driess, *ACS Catal.*, 7, 103-109 (2017)
- [6] N. Jiang, B. You, M. Sheng and Y. Sun,

*ChemCatChem*, 8, 106-112 (2016)

[7] M. Ledendecker, S. K. Calderon, C. Papp, H. P. Steinruck, M. Antonietti and M. Shalom, *Angew. Chem.*, 127, 12538-12542 (2015)

[8] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 18 (1996)

[9] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, 50, 24 (1994)

[10] G. Kresse, *Phys. Rev. B*, 54, 16 (1996)

[11] J. He, A. Morales-Garcia, O. Bludsky and P. Nachtigall, *CrystEngComm.*, 18, 3808-3818 (2016)

[12] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Lagadottir, L.

Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard and H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B*, 108, 17886-17892 (2004)

[13] J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L. B. Hansen, M. Bollinger, H. Benegaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl and C. J. H. Jacobsen, *J. Catal.*, 209, 275-278 (2002)

[14] P. W. Atkins, *Physical Chemistry* 9<sup>th</sup> Edition, Oxford University Press, Oxford, U.K., (2009)

[15] L. A. Stern, L. Feng, F. Song and X. Hu, *Energy Environ. Sci.*, 8, 2347 (2015)