

# Theoretical study of H<sub>2</sub> evolution on N-doped monolayer graphene

김계엽, 한승우\*

서울대학교 재료공학부, 서울특별시 151-755, 대한민국.

e-mail: [kky8822@snu.ac.kr](mailto:kky8822@snu.ac.kr)

## Abstract

Nitrogen이 도핑된 graphene에서의 hydrogen evolution에 대한 촉매효과에 대해서 연구를 진행하였다. Reaction free energy를 계산하기 위해서 많은 N-doped graphene 모델을 계산하였으며 pH 조건, silicon cathode의 영향 그리고 zero point energy의 효과를 고려하였다. Volcano plot에 의하면 “pyrol” like model 과 N-doped armchair graphene model (aGNR-N1) 이 좋은 촉매효과를 가짐을 밝혔다. 또한 free energy diagram을 통하여 “pyrol”과 “aGNR-N1”이 좋은 active site가 될 수 있음을 확인하였고 pH가 증가함에 따라 H<sup>+</sup>의 에너지가 증가함에 따라 촉매 효과가 줄어듦을 확인하였다.

## Introduction

새로운 에너지원으로써 hydrogen gas의 역할이 대두됨으로써, Water splitting을 이용한 hydrogen gas evolution에 관한 촉매물질의 연구가 많이 진행되어 왔다. 그중 가장 효과적인 촉매로는 백금이 있지만 경제적인 측면에서 문제가 있어왔다. Water splitting에 대한 촉매물질로서의 조건은 overpotential이 낮고 kinetics를 높여야 하며 electrochemical reaction에서 안정해야 하며 경제적으로 좋은 조건이어야 한다. 이를 충족시키는 물질이 graphene이며 특히 nitrogen이 doping 됨에 따라 촉매효과가 증가한다는 보고가 있어 이를 제일원리 계산을 통해 이론적인 연구를 진행하였다.

## Method

기본적인 에너지 계산은 에디슨 nanophysics에 탑재된 “Linear Combination of Atomic Orbitals 기반 Density Functional Theory 전자구조계산 SW”를 이용하여 제일원리 계산을 진행하였다. Exchange-correlation 에너지는 GGA-PBE functional[1]을 이용하여 계산하였다. Relaxation criterion은 Hellmann-Feynman force가 0.01 eV/Å 이하가 될때를 기준으로 삼았다. k-point sampling은 graphene과 graphene

nanoribbon에 대해서 6x6x1 그리고 7x1x1으로 계산하였다. Zero point 에너지는 vasp을 이용하여 density functional perturbation theory에 의한 Hessian matrix를 이용하여 계산하였다.

## Discussion

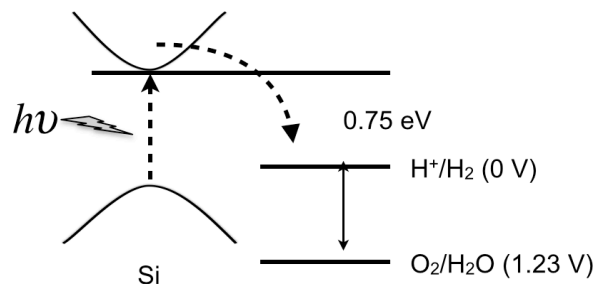


Fig. 1. Schematic diagram of water splitting including Si cathode

Fig. 1.은 Si cathode에서 흡광한 에너지를 이용한 water splitting의 에너지 레벨 모식도이다. Standard hydrogen electrode를 기준전극으로 했을 때, Si의 환원 전위와 SHE는 0.75 eV의 차이를 보인다. 이 에너지를 이용하여 hydrogen gas를 발생시킬 수 있다.

Nitrogen이 도핑된 graphene을 고려하기 위해서 Fig. 2.와 같이 수많은 모델을 고려하였다. Graphene에 nitrogen을 도핑하기 위해선 N<sub>2</sub> plasma를 이용하는데 이때 graphene

내에 point defect와 같은 작은 defect를 만들 수도 있지만 큰 defect도 발생 시킬수 있기 때문에 graphene nanoribbon (GNR)로 단순화하여 고려하였다. GNR은 armchair (aGNR)와 zigzag (zGNR) 형태가 가능하기 때문에 두경우 모두 고려하였다. 도핑된 nitrogen의 갯수와 형태에 따라 한개 혹은 두개는 N1 또는 N2로 표기하였고 quat, pyrol 그리고 pyridine like한 defect를 고려하였다. 그래서 고려한 model은 graphene 내에선 Bare, Quat, Pyrol, Pyrid3 그리고 Pyrid4를 고려하였으며, GNR에 대해선 aGNR, zGNR, -N1, aGNR-N2, zGNR-N, zGNR-Py, zGNR-Py:H 그리고 zGNR-Py:H2를 고려하였다.

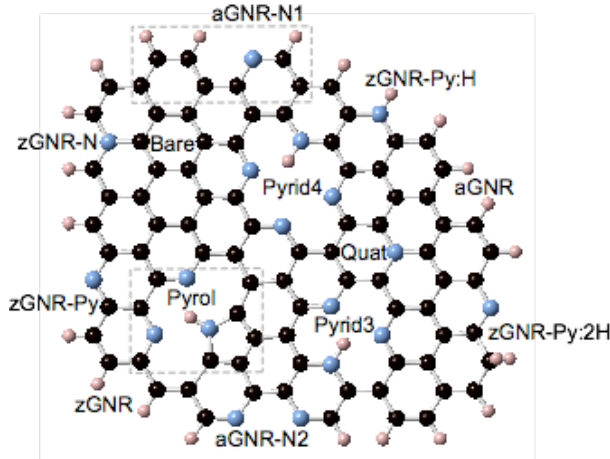


Fig. 2. Various models of N-doped graphene and graphene nanoribbon

우선 각 모델의 촉매특성을 고려하기 위해서 Fig. 3.에서 hydrogen adsorption energy를 descriptor로 한 exchange current를 volcano plot으로 나타내었다. 우선 hydrogen gas evolution에 대해서 좋은 특성을 가진 transition metal을 이용하여 fitting을 하여 volcano plot하였으며 그에 따라 고려한 N-doped graphene과 GNR의 hydrogen adsorption energy를 이용하여 각 모델의 exchange current를 구하였다. Exchange current가 클수록 촉매 특성이 큰 물질이며 그에 해당하는 대표적인 transition metal은 백금이다. 고려한 모델중에 그에 상응하는 것은 aGNR-N1과 Pyrol 이다. 두 후보모델에 대해서 kinetics와 pH condition의

효과를 고려하기 위해서 Free energy diagram을 계산하였다.

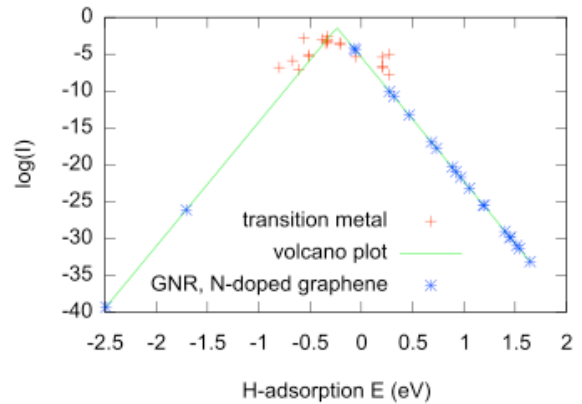
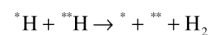
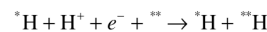
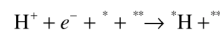


Fig. 3. Volcano plot: exchange current of transition metal and N-doped graphene and GNR depending on hydrogen adsorption energy

Free energy diagram을 계산하기 위해선 우선 반응 메커니즘을 정의할 필요가 있다. Hydrogen gas evolution의 대표적인 반응 메커니즘으로서 Volmer-Heyrovsky 와 Volmer-Tafel 메커니즘 [2] 이 있다. 이중 우리는 Volmer-Tafel 메커니즘에 대한 계산을 진행하였으며 반응식은 아래 equation 1 과 같다. \*와 \*\*은 nitrogen defect site와 인접한 다른 nitrogen defect site이며 \*H와 \*\*H는 각 defect site에 chemisorbtion된 H를 나타낸다.



Eq. 1. Volmer-Tafel reaction equation

pH condition과 Si cathode의 영향을 고려하였고 standard hydrogen electrode (SHE)를 reference로 정했다. SHE 환원전위는 pH에 따라  $-0.0591\text{pH}$  [V] 이고 Si의 conduction band minimum과 SHE 환원전위의 차이가  $0.75\text{ eV}$  이므로 수소이온과 전자의 chemical potential을 equation 2와 같이 고려하였다.

$$\Delta G_{\text{SHE/Si}} = \frac{1}{2}G_{\text{H}_2} - G_{\text{H}^+} - \mu_e = 0.0591\text{pH} - 0.75 \text{ [eV]}$$

$$G_{\text{H}^+} + \mu_e = \frac{1}{2}G_{\text{H}_2} + 0.75 - 0.0591\text{pH} \text{ [eV]}$$

Eq. 2. Chemical potential including effect of pH and Si cathode

Zero point energy (ZPE) 는 각 atom의 Hessian matrix 로 부터 force constant를 구하여 진동수를

구하고  $ZPE = \frac{1}{2} \sum \hbar \omega_i$  로 부터 ZPE를 구할수 있다. 본 연구에서는 수소원자에 대해서만 ZPE 를 고려하였다. 그래서 최종 Volmer-Tafel reaction의 reaction free energy는 다음 equation 3와 같다.

$$\Delta G_1 = E(\text{H}^+ \cdot) - E(\cdot) - \frac{1}{2}E_{\text{H}_2} + 0.75 - 0.0591\text{pH} + (\Delta ZPE - T\Delta S)_1 \text{ [eV]}$$

$$\Delta G_2 = E(\text{H}^+ \cdot \text{H}) - E(\cdot \text{H}^+) - \frac{1}{2}E_{\text{H}_2} + 0.75 - 0.0591\text{pH} + (\Delta ZPE - T\Delta S)_2 \text{ [eV]}$$

$$\Delta G_3 = E_{\text{H}_2} + E(\cdot) - E(\cdot \text{H}^+ \text{H}) \text{ [eV]}$$

Eq. 3. Volmer-Tafel reaction free energy including effect of pH condition, Si cathode and ZPE

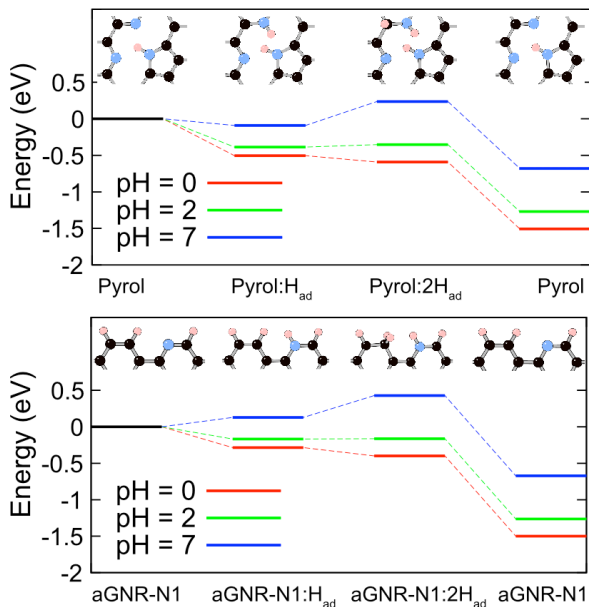


Fig. 4. Free energy diagram: Pyrol and aGNR-N1

Fig. 4.는 Pyrol과 aGNR-N1의 pH condition에 따른 free energy diagram이다. pH=0 인 경우, Pyrol과 aGNR-N1 에서 모두 Hydrogen gas

evolution 의 모든 intermediate state에서 exothermic reaction임을 보여주고 있다. 열역학적인 정보만을 주고 있지만 BEP relation에 따라 kinetics 또한 각 intermediate step에서의 activation energy가 낮을 것이라는 것을 예상할 수 있다. 하지만 pH가 증가 함에 따라 equation 2에 의하여 hydrogen ion의 free energy가 증가하므로 equation 3에 의해서 두번째 수소가 adsorption 할때 endothermic reaction임을 알 수 있다. 그러므로 pH가 높아짐에 따라 두 active site에서의 촉매효과가 줄어드는 것을 확인하였다.

### CONCLUSION

우리는 nitrogen doping된 graphene과 GNR에서의 hydrogen evolution에 대한 촉매효과를 제일원리 계산으로 연구하였다. 여러가지 가능한 모델들을 정하고 이를 volcano plot과 reaction free energy를 통해서 촉매효과를 연구하였다. 특히 reaction free energy의 경우 pH condition, silicon cathode 그리고 Zero point energy 의 효과를 고려하여 반응모델의 정확성을 높였다. 그 결과 nitrogen doping된 graphene과 GNR에서의 중요한 active site는 pyrrol과 aGNR-N1임을 밝혔으며 pH가 증가함에 따라 수소이온의 에너지가 증가 함으로써 촉매 효과가 떨어짐을 밝혔다.

### ACKNOWLEDGEMENT

본 연구는 Edison nanophysics에 탑재된 “Linear Combination of Atomic Orbitals 기반 Density Functional Theory 전자구조계산 SW”를 이용하여 진행되었다.

### REFERENCES

- [1] J. P. Perdew et al., Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [2] Egill Skulason et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 3241 (2007).