

범밀도함수이론에 기초한 니켈(100) 표면에서의 전기화학적 질소환원반응 메커니즘에 관한 연구

김민지 · 이상현[†]

이화여자대학교 화공신소재공학과
03760 서울특별시 서대문구 이화여대길 52
(2023년 7월 31일 접수, 2023년 9월 13일 수정본 접수, 2023년 9월 20일 채택)

A Density-Functional Theory Study on Mechanisms of the Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction on the Nickel(100) Surface

Minji Kim and Sangheon Lee[†]

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Ewha Womans University, 52, Ewhayeodae-gil,
Seodaemun-gu, Seoul, 03760, Korea

(Received 31 July 2023; Received in revised from 13 September Accepted 20 September 2023)

요 약

주변 조건에서 N₂를 환원하여 NH₃를 생성하는 전기 촉매 질소 환원 반응(nitrogen reduction reaction, NRR)은 산업 공정에서 에너지 소비를 감소시킬 수 있는 유망한 기술로 주목을 받고 있다. N₂를 흡착하고 활성화할 수 있는 촉매 금속 표면 중 많이 사용되는 Ni(100) 표면의 여러 사이트(site)의 흡착 성능을 밀도 함수 이론 계산(density-functional theory)을 기반으로 비교하였다. 또한 안정적인 NRR반응의 경로를 유도하는 N₂의 두 가지 흡착 구조를 조사하였고 end-on 구조는 top site에 흡착, distal pathway로 반응이 진행되고 side-on 구조는 bridge site에 흡착되며 enzymatic pathway로 반응이 진행되었다. 마지막으로 구조 별 가장 안정한 메커니즘의 Gibbs 자유에너지를 구하여 반응의 경향성을 알아봄으로써 NRR 반응의 금속 촉매 표면 흡착에 대한 연구에 도움이 될 수 있을 것이다.

Abstract – The nitrogen reduction reaction (NRR), which produces NH₃ by reducing N₂ under ambient conditions, is attracting attention as a promising technology that can reduce energy consumption in industrial processes. We investigated the adsorption behaviors at various active sites on the Ni (100) surface, which is widely used among catalytic metal surfaces capable of adsorbing and activating N₂, based on density-functional theory calculations. We also investigated two N₂ adsorption structures, so-called end-on and side-on structures. We find that for the end-on case, N₂ is adsorbed on a top site, and the reaction proceeded in a distal pathway, while for the side-on case, N₂ is adsorbed on a bridge site, and the reaction proceeded with enzymatic pathway. Finally, this study provides insight into the adsorption of metal catalyst surfaces for the NRR reactions based on the calculated Gibbs free energy profiles of the thermodynamically most favorable pathways.

Key words: Density-functional theory, Nickel catalyst, Adsorption, Nitrogen reduction reaction, Free energy

1. 서 론

현대 산업 및 농업 생산에서 비료, 폭발물, 염료, 의약품 등 다양한 화학물질을 만들어내는데 사용되는 NH₃는 현재 수소 저장 운반체로도 각광을 받고 있다. 현재의 NH₃ 합성은 1세기 전에 개발된

하버-보쉬(Haber-Bosch) 공정에서 N₂와 H₂를 이용한다. 하버-보쉬 공정은 400~600 °C 및 30~300 atm의 고온 및 고압 조건에서 공정이 수행되기 때문에 전 세계 연간 에너지 소비의 2~3%를 차지한다. [1,2] 또한 하버-보쉬 공정에 필요한 수소 양성자의 공급 원료로서 H₂가 사용되는데 수소 가스를 얻기 위한 수소 발생 과정에서 많은 양의 화석연료를 소모하게 되고 엄청난 양의 온실가스(CO₂)가 배출된다.

따라서 지속 불가능한 화석 연료를 사용하는 하버-보쉬 공정을 대체할 수 있는 NH₃ 합성 공정의 대안이 연구되고 있다. 그 중에서 NRR (electrocatalytic nitrogen reduction reaction)은 상대적으로

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sang@ewha.ac.kr

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.

낮은 압력과 낮은 온도에서 이루어지며 환경 친화적인 방법으로서 주목을 받고 있다. NRR은 전기장의 작용 하에서 촉매에 의해 촉진되거나 억제되는 전극 상의 전자 전달을 포함한다[1,2].

일반적으로 NRR은 i. 활성부위에 N_2 의 흡착, ii. 흡착된 N_2 의 수소화, iii. NH_3 의 탈착의 세 단계로 구성되며 $N \equiv N$ 절단 및 수소화의 순서에 따라 해리 경로(dissociative pathway)와 결합 경로(associative pathway)의 두 가지 메커니즘이 제시되었다. 해리 경로는 질소간 삼중 결합이 먼저 끊어진 후에 각 질소가 촉매 표면에 흡착되어 각각 NH_3 로 생성된 후 표면에서 떨어진다. 삼중 결합을 파괴하는데 많은 에너지가 요구되며, 현재 산업 공정에서 많이 사용되는 Haber-보쉬 방법에서 해리 경로의 반응이 주로 일어나는 것으로 알려져 있다[3].

결합 경로는 N_2 가 해리 단계를 거치지 않고 직접적으로 흡착되고 수소화 과정에서 질소 사이의 삼중결합이 절단된다. 결합 경로는 결정 표면에 질소 분자가 흡착되는 개수에 따라 두 부분으로 나뉜다. 삼중 결합된 두 질소 원자의 한 면만 표면에 흡착될 경우, 원자의 수소화 순서에 따라 distal pathway와 alternating pathway로 나뉘는데 distal pathway에서는 촉매 표면에 흡착되지 않은 상단의 질소 원자가 먼저 수소화 되어 암모니아로(NH_3) 방출된 후 하단의 질소 원자도 수소화 과정을 거친다. 이와는 달리 alternating pathway에서는 수소원자가 2개의 질소 원자와 번갈아 결합하면서 모든 질소 원자가 NH_2 형태가 되고 상단의 질소 원자가 NH_3 로 방출된 후 즉시 하단의 질소 원자도 NH_3 가 되어 방출된다[3].

위의 경로와는 달리 2개의 질소 원자들이 동시에 촉매 표면에 흡착되어 있는 경로도 제시되었는데 표면에 흡착된 2개의 질소 원자가 번갈아 수소화 되어 모든 질소 원자가 NH_2 형태를 형성한 후 한 쪽의 NH_3 가 방출된 후 다른 쪽의 NH_2 에서 곧바로 NH_3 가 생성되어 방출되는 경로를 enzymatic pathway라 하며, 표면에 흡착되어 있는 두 질소 원자 중 하나의 질소 원자가 수소화 과정이 모두 진행된 후 NH_3 로 방출되고 그 후에 나머지 질소 원자가 수소화 되는 경로를 consecutive pathway라 한다. Fig. 1은 각 경로를 보여주는 모

식도 이다[3,4].

Ni계 촉매는 대표적인 전이금속 촉매로서 반응성과 안정성이 높고 선택성이 좋으며 다른 금속들과 비교하여 상대적으로 가격이 저렴해 산업계에서 가장 유망한 촉매 중 하나이다[5]. 이 논문에서는 단일 표면을 기준으로 N_2 의 공간적 배향 별로 유리한 흡착 사이트와 경로에 대한 메커니즘을 확립하여 기존의 니켈 표면에서의 질소 환원반응에 관한 연구에서 보다 더 $N \equiv N$ 삼중 결합을 끊어내는데 필요한 에너지 분석 관점에서 흡착물의 배향에 관해 초점을 맞추어 연구를 진행하고자 하였다. 이를 위해 니켈의 대표적인 low index인 정사각형 혹은 직사각형 격자 모양을 하고 있는 Ni(111), Ni(110) slab 구조에 비해 상대적으로 단순한 정사각형 모양의 격자인 Ni(100) slab은 질소 분자를 흡착시키면 각 배향 별로 명확한 흡착 사이트에서 확실한 비교가 가능하므로 해당 slab을 선택하여 NRR 반응에 대한 계산을 진행하였다[6].

계산 결과를 분석함으로써 단일 표면에서의 각 형태별 메커니즘을 독립적으로 도출하여 각 단계의 형태와 에너지를 비교할 수 있고 이를 바탕으로 복잡한 표면에서의 NRR 반응에 대한 configuration에 대해 예측이 가능하며 산업적 측면의 더 효율적인 질소환원반응 촉매 연구에 기여할 수 있을 것이다.

2. 방법 및 모델

2-1. 계산 방법

모든 시뮬레이션은 전자 밀도 이론(density-functional theory)를 기반으로 한 제 1원리 계산(first principles calculation)으로 수행하였으며 VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package)을 사용하여 계산되었다[4]. 전자 밀도 함수를 계산하기 위해 GGA-RP (generalized gradient approximation), (RPBE, Revised-Perdew-Burke-Ernzerhof)의 교환-상관 함수는 projector-augmented wave method (PAW)와 결합되어 Kohn-Sham 방정식을 풀었으며 전자의 스핀을 고려하여 spin-polarized 계산을 수행하였다[2].

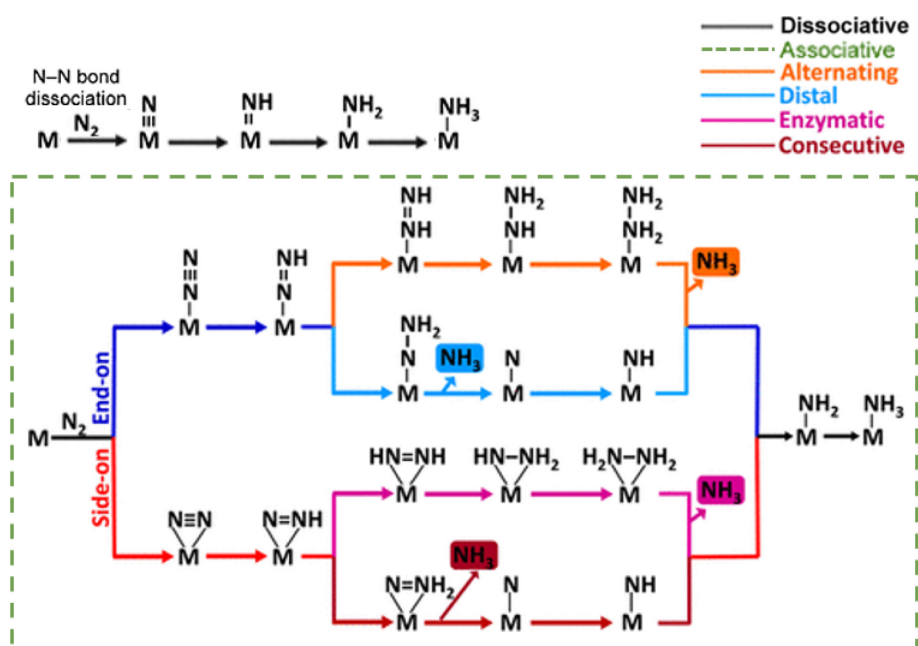


Fig. 1. Schematic illustration of NRR reaction pathways.

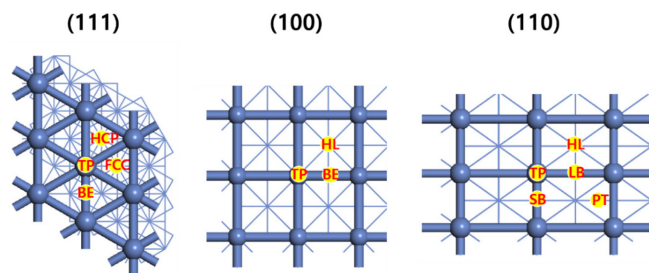


Fig. 2. Low index of Ni surfaces, Ni (111) at left panel, Ni (100) at center panel, Ni (110) at right panel.

컷-오프(cut-off) 에너지는 400 eV로 설정하였고 기하학적 최적화를 위한 수렴 기준은 총 에너지에 대해 10^{-4} eV, K-point는 $3 \times 3 \times 1$ 로 최적화했다. 촉매 구조 최적화를 위해 에너지 기준을 사용하였는데 Force 기준을 사용하면 좀 더 세밀한 최적화가 가능하지만 계산에서 일반적으로 에너지 기준을 적용하고 수렴 기준의 에너지 값 10^{-4} eV 수준 이내에서 충분히 안정한 상태를 얻어낼 수 있을 만큼 최적화된 구조의 Atomic Force 값은 충분히 작다. 또한 흡착물이 형태가 대체로 단순하므로 에너지 기준의 사용에 문제가 없을 것이라 판단하였다.

니켈 금속은 면심-입방정 (face-centered cubic) 구조이며 Fig. 3에서와 같이 Ni(100) 표면에는 4개의 인접한 원자가 존재하고 2.49Å의 거리를 가지며 정사각형 형태를 형성한다[5]. 결정 표면을 모델링하기 위해 Fig. 3에서와 같이 4개의 층이 있는 $2 \times 2 \times 1$ 단위 셀을 사용하였고 총 16개의 원자로 구성하였다.[2] 촉매 구조 최적화를 위한 하단 층의 고정화를 진행하지 않았으며 유동적인 표면에 대해 모델링하였다. 최적화 후 Ni의 격자간 거리는 3.524Å 이므로 실험값인 3.52Å에 유사하다고 할 수 있다[7].

단원자는 $15 \text{Å} \times 15 \text{Å} \times 15 \text{Å}$ 크기의 격자 셀에서 최적화하였으며 알려져 있는 NH_3 의 결합 길이가 1.014Å이고 시뮬레이션으로 얻은 1.013Å과 근접하므로 최적화를 선택한 방법이 신뢰할 수 있음을 의미한다.

Ni(100) 표면에서의 NRR 메커니즘에 대한 흡착 에너지(E_{ads}) 식은 (1)과 같이 쓸 수 있다.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surface+adsorbate}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{absorbate}} \quad (1)$$

여기서 $E_{\text{surface+adsorbate}}$ 는 흡착된 니켈 표면과 총 에너지이며 E_{surface} 는 니켈 표면의 에너지이다.

$E_{\text{absorbate}}$ 는 기체 상태로 분리된 흡착물의 최적화된 에너지이다. E_{ads} 는 니켈 표면에 흡착된 결합 에너지이다. E_{ads} 가 더 음의 값을 가질수록 흡착물이 니켈 표면에 더 강하게 흡착됨을 뜻한다.

각 단계에 대한 Gibbs free energy (ΔG)는 Nørskov가 제안한 computational hydrogen electrode (CHE) 모델을 이용하여 계산하였다[8].

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S + eU + \Delta G_{\text{vib}} + \Delta G_{\text{solv}} \quad (2)$$

식 (2)에서 ΔE 는 DFT 보정으로 얻은 에너지 차이이며, U 는 전기화학적 전위(operating electrochemical potential), ΔG_{solv} 는 용매화 자유 에너지(solvation free energy), ΔG_{vib} 는 진동 주파수에서 자유 에너지의 변화(vibrational free energy)이며 표면을 고정시킨 후 계산한다. $T\Delta S$ 는 엔트로피의 기여도이다. T 는 절대 온도(298.15

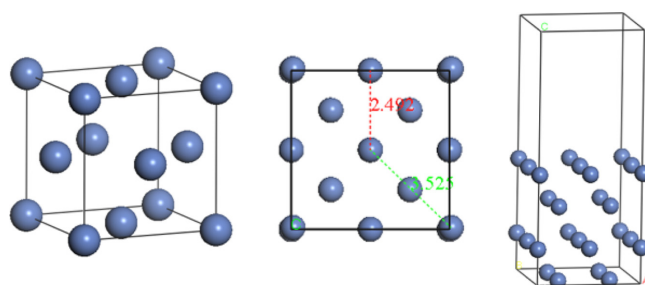


Fig. 3. Optimized Ni bulk cells (left panel), top (center panel) and side (right panel) views of optimized Ni(100) surface model.

Table 1. Solvation energy for each structure

TP End-on	Solvation energy (eV)	BE Side-on	Solvation energy (eV)
*	-0.025	*	-0.025
*N2	0.410	*N2	-0.041
*NNH	-0.071	*NNH	-0.119
*NNH2	-0.196	*NNH2	-0.098
*N	-0.026	*NNH3	-0.073
*NH	-0.060	*NNH4	-0.022
*NH2	-0.078	*NH2	-0.078

K)이고 ΔS 는 엔트로피 변화이다[2].

NRR 반응은 질소 분자를 암모니아로 환원하는 반응이므로 6개의 양성자 및 전자 전달(PET) 단계가 포함된다. 이에 대한 관계식은 식(3)과 같다[9].



또한 과전압(overpotential)은 특정 속도로 반응을 유도하는 데 필요한 열역학적 요구 사항을 넘어서는 추가 잠재력이다. 주어진 반응에 대한 평형 전위(equilibrium potential)와 특정 조건 하의 특정 전류에서 촉매가 작동하는 전위 사이의 차이로 정의되며 식 (4)를 이용하여 계산할 수 있다. 수용액에서 촉매 연구를 수행할 때 양성자 환원에 대한 평형 전위는 식 (5)에 표시된 것처럼 Nernst 방정식을 사용하여 H_2 의 양성자 농도와 압력의 함수로 계산할 수 있다. 계산 과정에서 pH는 0으로 계산하였다[10].

$$\eta = E_{\text{applied}} - E_{\text{eq}} \quad (4)$$

$$E_H = E_H^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]}{P_{\text{H}_2}} \quad (5)$$

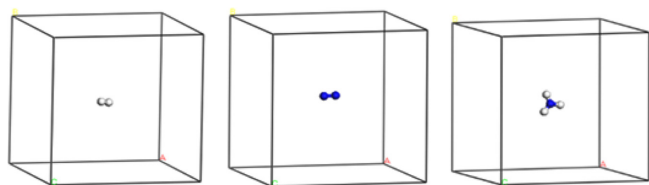
깁스자유에너지를 구하는데 사용한 용매화 자유 에너지(solvation energy)를 각 형태별로 나타내었다(Table 1).

3. 결과 및 고찰

3-1. 흡착 사이트

Ni(100) 표면에서는 bridge site, top site, hollow site의 3가지 다른 흡착 자리가 존재한다.

Fig. 5에서와 같이 bridge site는 Ni 표면의 연결 되어있는 인접한 두 원자 사이에 존재하며 top site는 Ni 표면 최 상단 층의 원자 위에 있고 hollow site는 Ni 최 상단 표면의 정사각형 형태를 이루는


 Fig. 4. Optimized N_2 , H_2 , NH_3 molecules.

4개의 원자 사이에 존재한다[5,11].

3-2. Ni(100) 표면 상의 N_2 흡착 형태

NRR의 첫 번째 단계는 촉매 표면의 N_2 흡착이며 초기 흡착 형태는 이후의 반응 경로에서 중요한 역할을 한다. 전극 촉매에 의한 N_2 의 효과적인 흡착은 N_2 를 NH_3 로 변환하기 위한 전제 조건이다. N_2 흡

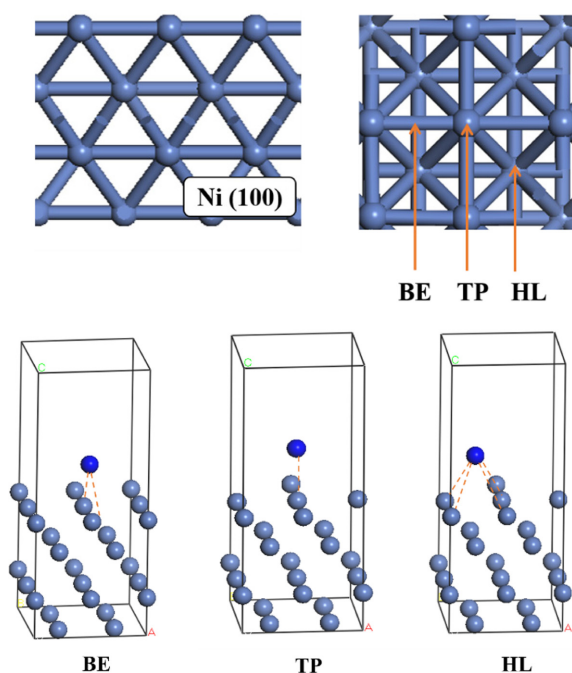


Fig. 5. Different adsorption sites on the Ni (100) crystal surface (BE: bridge site, TP: top site, HL: hollow site).

착에는 두 가지 주요 구성이 있는데 하나는 N_2 의 한 면만 흡착되는 end-on 구성이고 다른 하나는 N_2 의 두 면이 다 흡착되는 side-on 구성이다. N_2 가 흡착되는 형태에 따라 위치하는 안정적인 흡착 자리(site)가 달라진다[1].

3-3. Ni(100) 표면 상의 N_2 흡착 및 안정성

흡착물이 없는 최적화된 Ni(100) 표면(Ni bare surface)과 자유 상태의 최적화된 N_2 , H_2 , NH_3 분자의 에너지를 계산하였으며 양성자-전자쌍($H^+ + e^-$)의 에너지는 CHE 모델을 이용하였으므로 H_2 분자 에너지의 절반이라 할 수 있다. Ni(100) 표면에서의 NRR 반응을 위한 N_2 흡착 후 최적화하는 단계는 앞서 제시된 N_2 흡착물의 두 가지 구조와 Fig. 5에서의 여러 자리(site)를 모두 고려하였으며 메커니즘의 안정성과 속도를 위해 가장 낮은 에너지를 갖는 구조를 선택하여 진행하였다(Fig. 6). End-on 형태의 경우 가장 안정한 흡착 자리는 top site (TP)이고 결합 에너지는 -0.233 eV이다. Side-on 형태의 경우 bridge site (BE)가 안정한 흡착 자리이며 이 때의 결합 에너지는 0.088 eV이다(Table 2).

3-4. NRR 반응의 가능한 경로

표면에서의 N_2 흡착 및 6개의 양성자-전자쌍 전달 반응을 포함하여 전체 NRR 반응을 조사하였다. 전기적 전자 전달 반응인 NRR의 반응 메커니즘은 일반적으로 associative pathway를 따르며 end-on 구조로 반응이 진행되는 distal pathway와 alternating pathway가 있다. Side-on 구조로 반응이 진행되는 경우, enzymatic pathway와 consecutive pathway로 나뉘는데 각 구조마다 두번째 수소화 단계에서 더 낮은 에너지가 나오는 안정한 경로로 반응이 진행될 것이다. 따라서 각 경로의 에너지와 결합에너지를 계산하였고 더 안정한 경로의 에너지를 0으로 환산하여 다른 경로와의 에너지 차이를 비교함으로써 안정성을 조사하였다.

 Table 2. Energy for structure by adsorption site of N_2

Form	Site	E_{ads} (eV)	E(eV) difference
End-on	BE	-0.057	0.176
	TP	-0.233	0
	HL	2.027	2.26
Side-on	BE	0.088	0
	TP	0.396	0.308
	HL	0.687	0.599

End-on			Side-on		
BE-end on	TP-end on	HL-end on	BE-side on	TP-side on	HL-side on
-89.551 eV	-89.727 eV	-87.467 eV	-89.406 eV	-89.098 eV	-88.807 eV

Fig. 6. Different structures depending to adsorption site on the Ni(100) crystal surface.

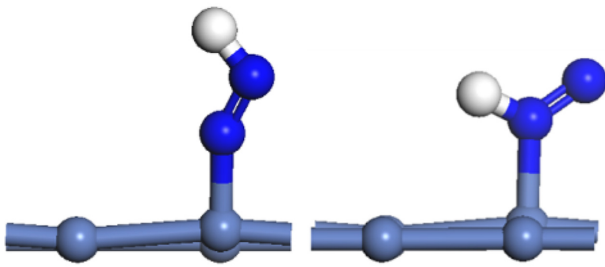


Fig. 7. Possible pathway configuration of the first proton-electron pair transfer reaction.

또한 side-on 구조는 질소 분자의 양 쪽 말단이 모두 표면에 흡착되어 있으므로 첫 수소화 시 방향성에 무관하지만 end-on 구조는 질소 분자의 한 쪽 말단만이 표면에 흡착되어 있기 때문에 첫 양성자 전달 반응에서 양성자와 결합하는 질소 원자의 위치에 따라 다른 경로도 고려해 볼 수 있으므로 각 구조에 대하여 계산하였다. 첫 수소화 단계에서 표면에 흡착된 질소 원자에 양성자가 결합될 때 0.83 eV 만큼의 에너지가 표면에 흡착되지 않은 질소 원자와 양성자가 결합할 때보다 더 필요하였다. 따라서 end-on 구조의 경우 첫 수소화 단계에서 표면에 흡착되지 않은 질소 원자부터 진행됨을 확인할 수 있다(Fig. 7).

Table 2에서와 같이 두 질소 원자 중 한 면만 흡착된 distal pathway에서 두번째 수소화가 진행될 때의 에너지는 alternating pathway에서의 에너지보다 1.206 eV 만큼 낮은 값을 가지므로 end-on 구조는 distal pathway를 통해 진행된다.

금속 표면에 두 면이 흡착된 질소 원자 양쪽으로 수소화가 되는 enzymatic pathway는 질소 원자의 한쪽으로부터 수소화가 진행되는 consecutive pathway 보다 두번째 수소화 단계에서 0.607 eV의 에너지가 낮으므로 side-on 구조를 형성할 때 enzymatic pathway로 반응이 진행될 것을 알 수 있다(Fig. 8, Table 3).

3-5. NRR 반응의 Gibbs Free Energy 계산

형태별로 가장 유리한 NRR 반응의 메커니즘을 조사하여 각 단계의 깁스 자유 에너지(Gibbs free energy)를 계산하였다. 첫 번째 양성자-전자쌍($H^+ + e^-$) 전달 반응인 $N_2^* + H^+ + e^- \rightarrow NNH^*$ 는

Table 3. Comparison by path in the form of end-on and side-on

Form	Pathway	Structure	E(eV) difference
End-on	Distal pathway	*N-NH ₂	0
	Alternating pathway	*NH-NH	1.206
Side-on	Enzymatic pathway	*NH-NH*	0
	Consecutive pathway	*N-NH ₂ *	0.607

매우 강한 $N \equiv N$ 삼중 결합이 끊어지면서 수소와의 결합이 형성되므로 필연적으로 많은 에너지가 필요하여 일반적으로 속도 결정 단계(rate-determining step, RDS)가 첫 번째 수소화 단계라는 것이 알려져 있다[12].

end-on과 side-on 모두 NNH^* 형성 단계에서 가장 많은 에너지가 필요한데 반응이 진행되기 위해서는 end-on 구조는 +1.209 eV 만큼의 에너지가, side-on 구조는 +0.614 eV의 에너지가 필요하다.

시작 전위(U_{onset})는 가장 양의 자유 에너지 변화를 갖는 단계에 의해 결정되므로 두 구조 모두 NNH^* 형성 단계가 전위 결정 단계이며 외부 전위를 적용하여 반응을 촉진할 수 있으므로 end-on 경로에서는 표준 수소 전극 전위(standard hydrogen electrode, SHE)에 비해 약 -1.21 V의 전위로 설정하였고 side-on 경로에서는 -0.61 V의 전위로 설정하였다. 각 메커니즘에 해당 외부 전위를 인가함으로써 반응 자유 에너지를 극복하고 모든 양성자 환원 기본 단계를 자유 에너지에서 내리막으로 만든다[13-15].

또한 각 구조 별 과전위를 계산이 가능하며 SHE에 대해 NRR과정에 의해 측정된 0.09 V의 평형 전위는 end-on 형태의 경우 1.12 V의 과전압에 해당하고 side-on 형태는 0.52 V의 과전위에 해당한다[9].

End-on 구조의 메커니즘은 N_2 흡착 반응과 첫 수소화 단계까지는 에너지가 필요한 선호되지 않는 반응이지만 두번째 수소화 반응 이후 자유 에너지가 감소하므로 자발적인 반응임을 알 수 있다(Fig. 9) 반면 side-on 구조는 첫번째 수소화 단계 이후로도 에너지가 필요한 단계가 암모니아(NH_3) 생성 전까지 계속되고 암모니아(NH_3)가 방출된 후에 깁스 자유 에너지가 낮아지므로 자발적으로 반응이 진행된 것이다(Fig. 10) [2,14,16].

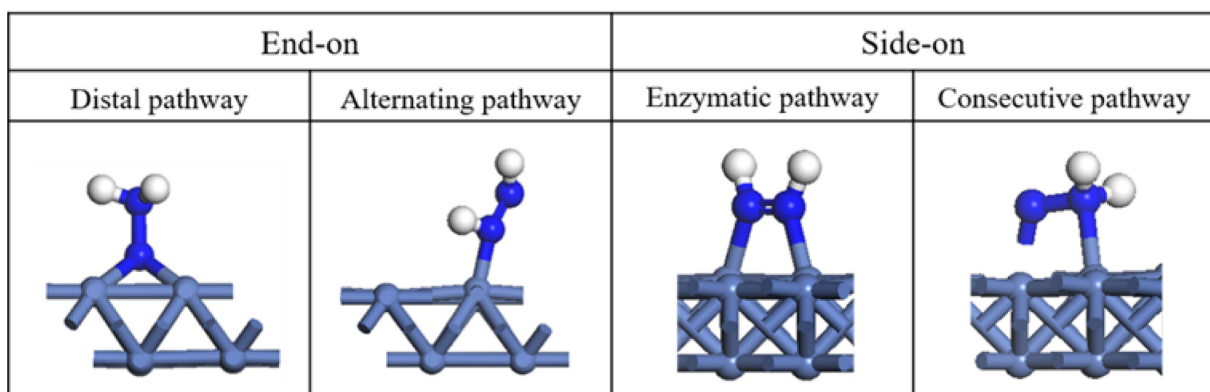


Fig. 8. Possible pathway configurations of the second proton-electron pair transfer reaction.

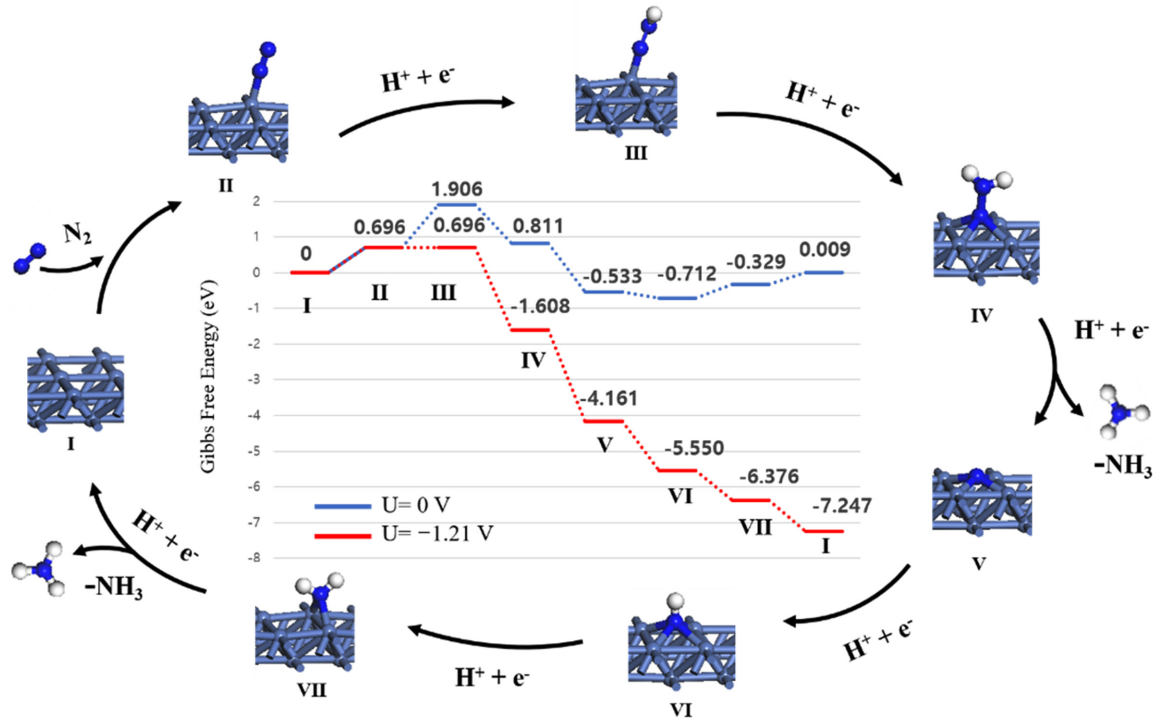


Fig. 9. Gibbs free energy diagram for TP end-on adsorption NRR reaction on Ni(100) surface. The Roman numerals indicate the order of reactions.

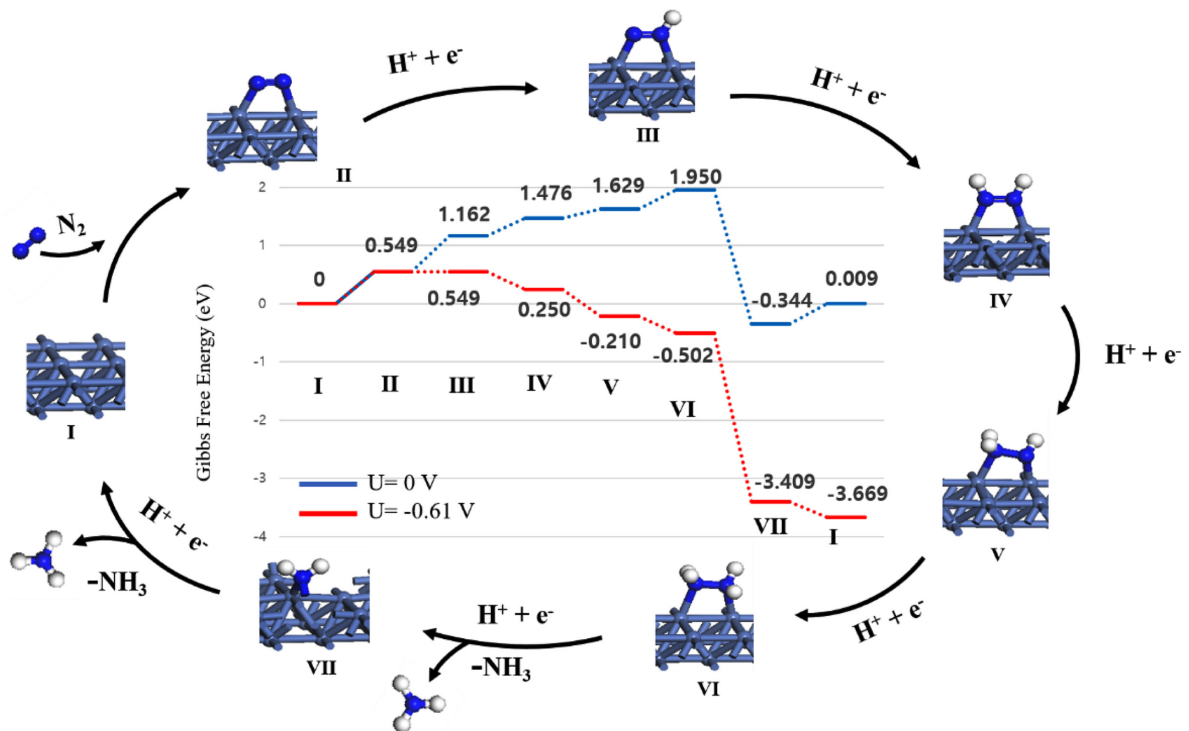


Fig. 10. Gibbs free energy diagram for BE side-on adsorption NRR reaction on Ni(100) surface. The Roman numerals indicate the order of reactions.

4. 결 론

낮은 에너지 소비로 NH_3 합성이 가능한 NRR반응을 Ni(100) 촉매 표면 상에 흡착시켜 전자 밀도 이론에 기초해 진행 가능한 반응

경로에 대해 조사하였다. 흡착 시 가능한 N_2 의 두 가지 공간상 배열 형태인 end-on과 side-on의 가장 유리한 메커니즘에 초점을 맞췄으며 각 형태별로 가장 바람직한 흡착 부위와 반응 경로를 분석하였다. End-on 형태에서는 촉매 표면의 니켈 원자에 수직으로 흡

착되는 top site로의 흡착이 유리하며 흡착되지 않은 말단 질소 원자가 우선적으로 수소화 되어 암모니아(NH_3) 형태로 방출되는 distal pathway로 반응이 진행될 것이고 side-on 형태에서는 촉매 표면의 이웃하는 니켈 원자 사이에 존재하는 bridge site로 흡착된 후 양쪽의 질소 원자가 번갈아 수소화 되는 enzymatic pathway로 반응이 진행될 것임을 확인할 수 있었다. 각 메커니즘 별 반응 단계의 깃스자유에너지를 계산하여 형태의 차이로 달라지는 반응 에너지의 경향성에 대해 알 수 있었고 두 형태 모두 속도결정단계가 첫 수소화 단계임을 알 수 있었으며 각각 1.209 eV, 0.614 eV의 에너지가 필요함을 알 수 있었다. Ni(100) 금속 촉매 표면에서 형태별 효율적인 NRR반응 과정에 대한 이론적 관점을 제공하였고 이를 바탕으로 복잡한 니켈 촉매 표면에서의 반응 메커니즘과 니켈 원자를 활용한 촉매의 응용에 활용될 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 한국연구재단 동북아-지역 연계 초미세먼지 대응 기술 개발 사업(과제번호: 2020M3G1A1114617)의 재정 지원으로 수행되었다.

References

1. Song, Wei. Peng, Weichao and Ma, Pengfei, "Density Functional Theory Study of N_2 Adsorption and Dissociation on 3d Transition Metal Atoms Doped Ir (100) Surface," *Appl. Surf. Sci.* **597**, 153678(2022).
2. Ma, D., Zeng, Z. and Liu, L., "Computational Evaluation of Electrocatalytic Nitrogen Reduction on TM Single-, Double-, and Triple-atom Catalysts (TM=Mn, Fe, Co, Ni) Based on Graphdiyne Monolayers," *J. Phys. Chem. C.*, **123**(31), 19066-19076(2019).
3. Xue, C., Zhou, X. and Li, X., "Rational Synthesis and Regulation of Hollow Structural Materials for Electrocatalytic Nitrogen Reduction Reaction," *Adv. Sci.*, **9**(1), 2104183(2022).
4. Kresse, G. and Furthmüller, J., "Efficient Iterative Schemes Forab Initiototal-energy Calculations Using a Plane-wave Basis Set," *Phy. Rev. B*, **54**, 11169-11186(1996).
5. Wang, K., Li, K. and Wang, F., "Study on the Adsorption Properties and Mechanisms of CO on Nickel Surfaces Based on Density Functional Theory," *Energies*, **16**(1), 525(2023).
6. Kresse, G. and Hafner, J., "First-principles Study of the Adsorption of Atomic H on Ni(111), (100) and (110)," *Surf Sci.*, **459**(3), 287-302(2000).
7. Weast, R. C., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida (1981).
8. Nørskov, J. K., Rossmeisl, J. and Logadottir, A., "Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-cell Cathode," *J. Phys. Chem. B*, **108**(46), 17886-17892(2004).
9. Li, L., Martirez, J. and Carter, E. A., "Prediction of Highly Selective Electrocatalytic Nitrogen Reduction at Low Overpotential on a Mo-doped g-GaN Monolayer," *ACS Catal.*, **10**(21), 12841-12857 (2020).
10. Appel, A. M. and Helm, M. L., "Determining the Overpotential for a Molecular Electrocatalyst," *ACS Catal.*, **4**(2), 630-633(2014).
11. Mohsenzadeh, A., Bolton, K. and Richards, T., "DFT Study of the Adsorption and Dissociation of Water on Ni (111), Ni (110) and Ni (100) Surfaces," *Surf Sci. Eng.*, **627**, 1-10(2014).
12. Ling, C. Y., Ouyang, Y. X. and Li, Q., "A General Two-Step Strategy-Based High-Throughput Screening of Single Atom Catalysts for Nitrogen Fixation," *Small Methods*, **3**(9), 1800376(2019).
13. Li, F. and Tang, Q. A., "A Di-boron Pair Doped MoS_2 ($\text{B}_2@/\text{MoS}_2$) Single-layer Shows Superior Catalytic Performance for Electrochemical Nitrogen Activation and Reduction," *Nanoscale*, **11**(40), 18769-18778(2019).
14. Ye, K. Hu, M. and Li, Q.-K., "Cooperative Single-atom Active Centers for Attenuating the Linear Scaling Effect in the Nitrogen Reduction Reaction," *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**(22), 5233-5240(2021).
15. Choi, C., Gu, G. H. and Noh, J., "Understanding Potential-dependent Competition Between Electrocatalytic Dinitrogen and Proton Reduction Reactions," *Nat. Commun.*, **12**(1), 4353(2021).
16. Kim, S.-H., Song, H. C. and Ham, H. C., "Impact of the Dopant-induced Ensemble Structure of Hetero-double Atom Catalysts in Electrochemical NH_3 Production," *J. Mater. Chem. A.*, **10**(11), 6216-6230(2022).

Authors

Minji Kim: Graduate Student, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Ewha Woman University, Seoul 03760, Korea; blue030132@ewhain.net

Sangheon Lee: Associate Professor, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Ewha Woman University, Seoul 03760, Korea; sang@ewha.ac.kr