

## Synthesis of Ni-MWCNT by pulsed laser ablation and its water splitting properties

Kyoungwon Cho, Hui Ra Chae\* and Jeong Ho Ryu\*<sup>†</sup>

Center for Research Facilities, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

\*Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received April 6, 2022)

(Revised April 7, 2022)

(Accepted April 8, 2022)

**Abstract** Recently, research on the development of low-cost/high-efficiency water electrolysis catalysts to replace noble metal catalysts is being actively conducted. Since overvoltage reduces the overall efficiency of the water splitting device, lowering the overvoltage of the oxygen evolution reaction (OER) is the most important task in order to generate hydrogen more efficiently. Currently, noble metal catalysts show excellent characteristics in OER performance, but they are experiencing great difficulties in commercialization due to their high price and efficiency limitations due to low reactivity. In this study, a water electrolysis catalyst Ni-MWCNT was prepared by successfully doping Ni into the MWCNTs structure through the pulsed laser ablation in liquid (PLAL) process. High resolution-transmission electron microscopy (HR-TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were performed for the structure and chemical composition of the synthesized Ni-MWCNT. Catalytic oxygen evolution reaction evaluation was performed by linear sweep voltammetry (LSV) overvoltage characteristics, Tafel slope, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) and Chronoamperometry (CA) was used for measurement.

**Key words** Ni-MWCNT, Pulsed laser ablation in liquid, Water splitting

## 레이저 어블레이션 공정에 의한 Ni-MWCNT 합성 및 물분해 특성

조경원, 채희라\*, 류정호\*<sup>†</sup>

한국교통대학교 공동실험실습실, 충주, 27469

\*한국교통대학교 에너지소재공학전공, 충주, 27469

(2022년 4월 6일 접수)

(2022년 4월 7일 심사완료)

(2022년 4월 8일 게재확정)

**요약** 고효율의 수전해 촉매는 낮은 전압에서 빠른 속도로 산화반응이 가능하기에 반응 활성이 높은 촉매설계 및 제조 공정이 필요하다. 현재 귀금속 촉매가 산소 발생 반응 성능에 있어서 우수한 특성을 보여주고 있지만 높은 가격과 낮은 반응성에 의한 효율 한계성으로 인해 상용화에 큰 어려움을 겪고 있다. 최근 귀금속 촉매를 대체하기 위해 저비용/고효율 수전해 촉매 개발연구가 활발하게 진행되고 있는데, 본 연구에서는 가격적인 측면에서 부담이 적고 산소활성 반응이 뛰어난 니켈 금속과 전기전도성이 뛰어난 multi walled carbon nanotube(MWCNT)를 이용하고 pulsed laser ablation in Liquid (PLAL) 공정을 적용하여 MWCNT 구조내에 Ni 을 성공적으로 doping하여 Ni-MWCNT 촉매를 제작하고자 하였다. High resolution-transmission electron microscopy(HR-TEM) 분석 및 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 분석을 통하여 개발된 수전해 촉매의 구조 및 화학적 조성을 확인하였으며, 촉매 산소발생반응 평가는 선형 주사 전위법(Linear sweep voltammetry; LSV) 과전압 특성, 타펠 기울기(Tafel slope), 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy; EIS), 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry; CV) 및 Chronoamperometry(CA) 측정법으로 진행하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

## 1. 서 론

수소의 최대 장점은 연소 시 공해물질이 생성되지 않기 때문에 현재 화석에너지가 가지고 있는 환경 오염문제의 위험성을 해소할 뿐만 아니라, 지구상에 무한히 존재하는 물( $H_2O$ )을 원료로 하여 제조할 수 있으므로 향후 화학 에너지 고갈에 대한 대안으로 매우 주목받고 있다[1]. 게다가, 수소는 단위 무게 당 에너지원의 효율성이 가장 뛰어나기 때문에, 대규모 저장 및 수송이 용이하며 고압가스, 수소저장합금 등과 같이 다양한 형태로 저장할 수 있고 직접 연소를 위한 연료 또는 연료 전지 등 사용이 간단하다[2]. 수소를 생산하는 방법 중에는 수증기 개질법, 열화학 분해법과 미생물법 등과 같이 여러 가지 방법이 존재하며 알칼라인 수전해(alkaline water splitting) 방법은 에너지 효율이 높을 뿐만 아니라 설비에 필요한 비용 또한 다른 수전해법보다 저렴하며 타 방식보다 신뢰성이 높을뿐더러 전력소요 또한 적다는 장점을 갖고 있다[3-5]

수전해 과정에서 대표적인 발생 반응들로 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction; HER)과 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction; OER)이 있다. 수소 발생 반응과 산소 발생 반응을 일으키기 위해서는 알칼라인 용액(NaOH, KOH) 내에서 촉매가 작용하는데, 특히 산화 반응에 의한 산소 발생 반응에서의 높은 과전압(over potential)과 느린 에너지(kinetic) 반응으로 인하여 낮은 수소 발생 효율과 더불어 전체적인 수전해 기술의 효율성을 감소시키는 문제점이 있다[6-8]. 현재까지 수전해 촉매 합성 물질로서 귀금속 촉매(iridium, ruthenium, platinum 등)들이 우수한 전기화학적 특성으로 많이 사

용되었지만, 상업화하기 위해서는 값어치가 비싼 귀금속 촉매 물질 대신 가격 경쟁력이 좋으면서도 낮은 개시 전위에서 산소 발생 반응을 하며, 장기신뢰성 측면에서도 높은 안정성을 가지는 촉매 개발이 필요하다[9-11].

본 연구에서는 pulsed laser ablation in Liquid(PLAL, [12]) 공정을 기반으로 표면특성 변화를 통해 저비용/고효율 수전해 촉매를 합성하고자 하였다. 금속 니켈은 산소 발생 반응에 있어 가장 활발하고 매우 낮은 OER 전위를 가지며 알칼리 전해질에 대한 부식 저항성이 높아 전기분해나 수처리 전극의 전극물질로 주목받고 있는 물질이다. 더불어 본 연구에서 니켈의 지지체로 사용된 탄소 소재인 재료인 multi-wall carbon nanotube(MWCNTs)는 전기 전도성이 탁월하여 니켈 금속의 촉매특성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다. 본 연구에서는 액상에서 레이저를 MWCNT 표면에 조사하여 니켈 금속을 MWCNT 표면에 증착시키고 이렇게 합성된 Ni-MWCNT 촉매의 물분해 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

먼저 준비된 MWCNT 및  $NiCl_2$ 을 에탄올에 완전히 분산시켰다. Figure 1과 같이 분산된 용액( $NiCl_2$ -MWCNT solution)은 10 Hz 주기로 펄스레이저(pulsed laser)빔(355 nm, third harmonic)을 상온 상압에서 조사하였으며, 이때 펄스 레이저 에너지는 1 watt였다. 펄스레이저 시스템에서 방출된 레이저가 반사 렌즈에 조사되어 분산된 용액에 수직으로 가해지며, 이때 펄스 레이저의 물리화학적 반응에 의해 Ni-MWCNT 촉매를 합성할 수 있게

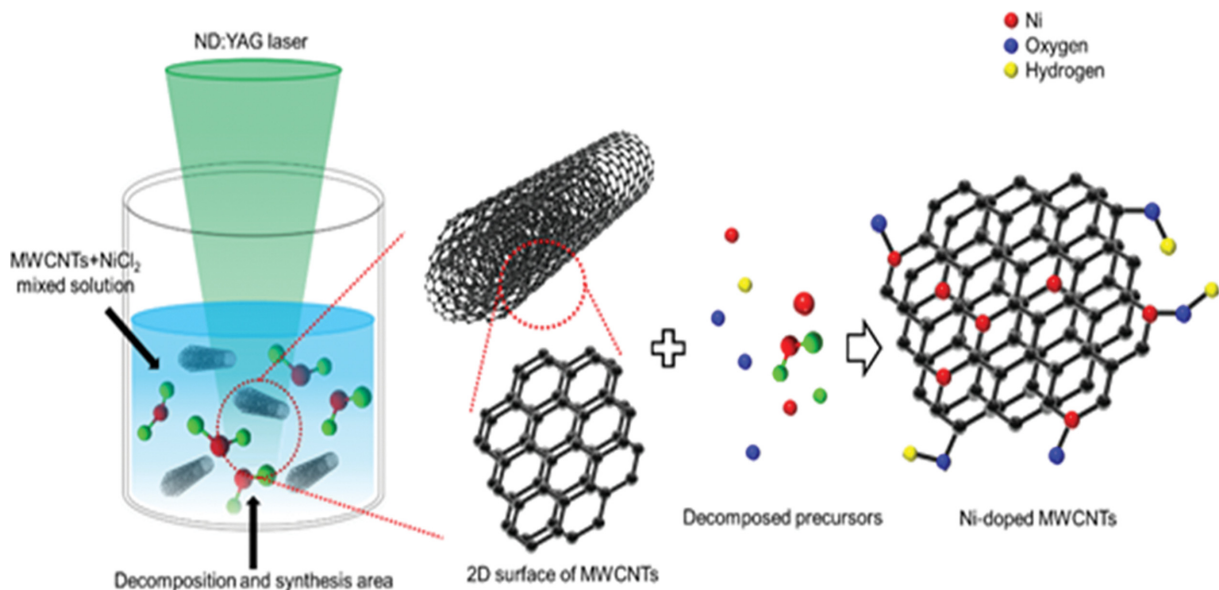


Fig. 1. Schematic diagram of PLAL process for synthesis of Ni-MWCNT.

된다. PLAL 공정을 끝낸 suspension은 vacuum filter를 통해 용매와 반응물을 분리했다. 분리된 반응물을 에탄올로 수차례 세척 후 60°C에서 2시간 건조를 진행하였다.

1 M KOH 용액에서 촉매의 전기화학적 특성은 전기화학 워크스테이션(model Autolab PGSTAT; Metrohm)과 함께 제어되는 3-전극 전기 화학 시스템을 사용하여 측정하였다. 여기서 합성된 Ni-MWCNTs는 작업전극(working Electrode)으로서 사용되었다. 상대전극(counter electrode) 및 기준전극(reference electrode)으로서는 Pt sheets 및 Ag/AgCl를 각각 사용하였다. 투명 유리의 적정 용기(높이: 80 ml, 외경: 78 cm, 부피: 90 ml)를 시험셀로 사용하였다. 데이터 비교 분석을 위해 상용 RuO<sub>2</sub> 샘플을 Ni-MWCNTs와 동일한 양으로 유리질 탄소 회전 디스크 전극(rotating ring-disk electrode; RRDE) 표면에 loading하였다[13].

선형 주사 전위법(linear sweep voltammetry; LSV)은 가역수소전극(RHE, reversible hydrogen electrode)에 대해 1.23 V에서 2.00 V의 범위까지 0.005 V/s의 주사 속

도(scan rate)로 측정되었다. 측정된 전위를 RHE에 대해 보정하고, 얻어진 곡선들에 대해 iR-compensation하였다. 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)은 1.55 VRHE에서 0.1~100 kHz의 주파수 범위에서 5 mV의 사인파 진폭으로 측정되었다. 시간대 전류법(chronoamperometry; CA)은 각 샘플의 10 mA/cm<sup>2</sup>에 해당하는 과전압 하에서 48시간 동안 진행되었으며 촉매의 내구성을 측정하였다. 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry; CV)은 상이한 주사 속도로 산화 환원반응에 대한 active site(Ns) 값을 측정하여 Cdl(double layer capacitance)과 TOF(turn of frequency)를 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

PLAL 공정을 활용하여 MWCNT 표면(outside-wall)에 Ni 금속 doping을 진행하였다. NiCl<sub>2</sub>과 MWCNT이 혼

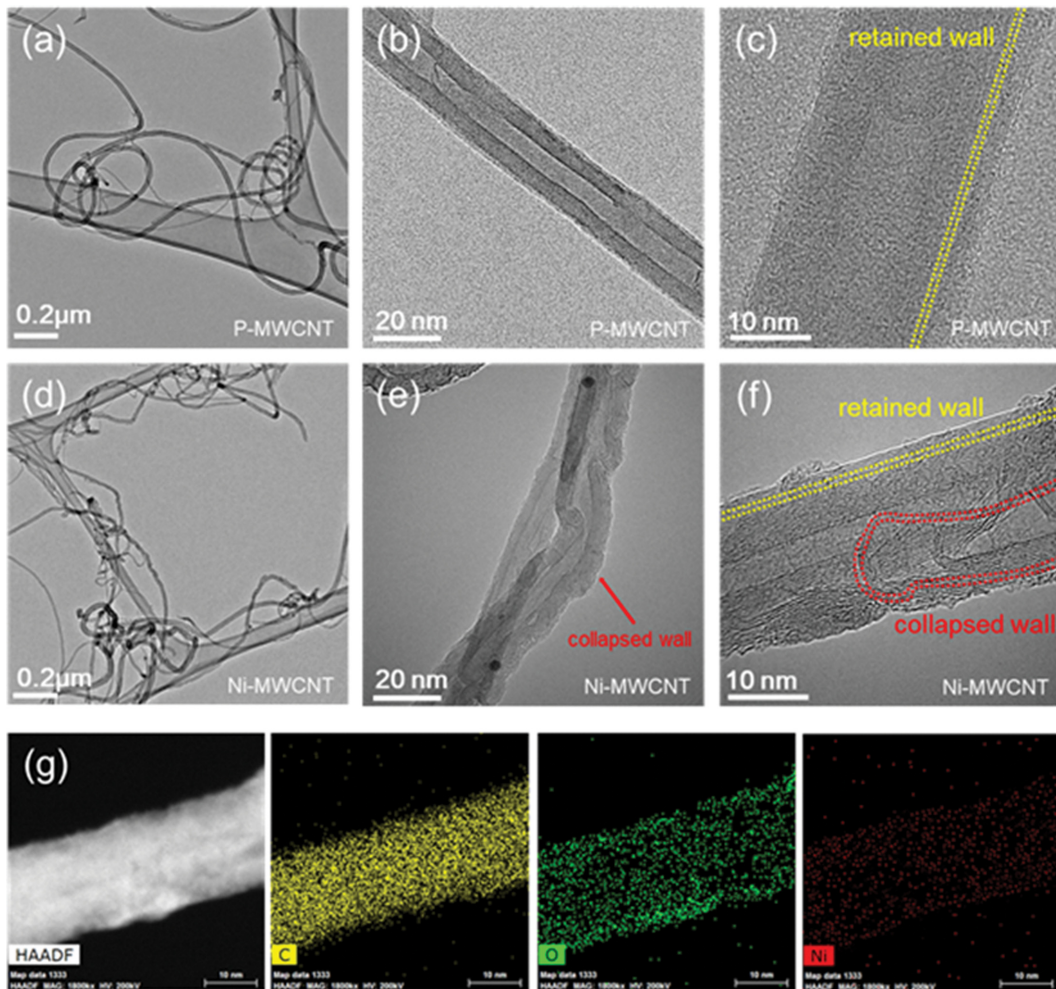


Fig. 2. HR-TEM images of P-MWCNT (a-c) and Ni-MWCNT (d-f). EDS mapping data shows Ni atoms are doped in MWCNT (g).

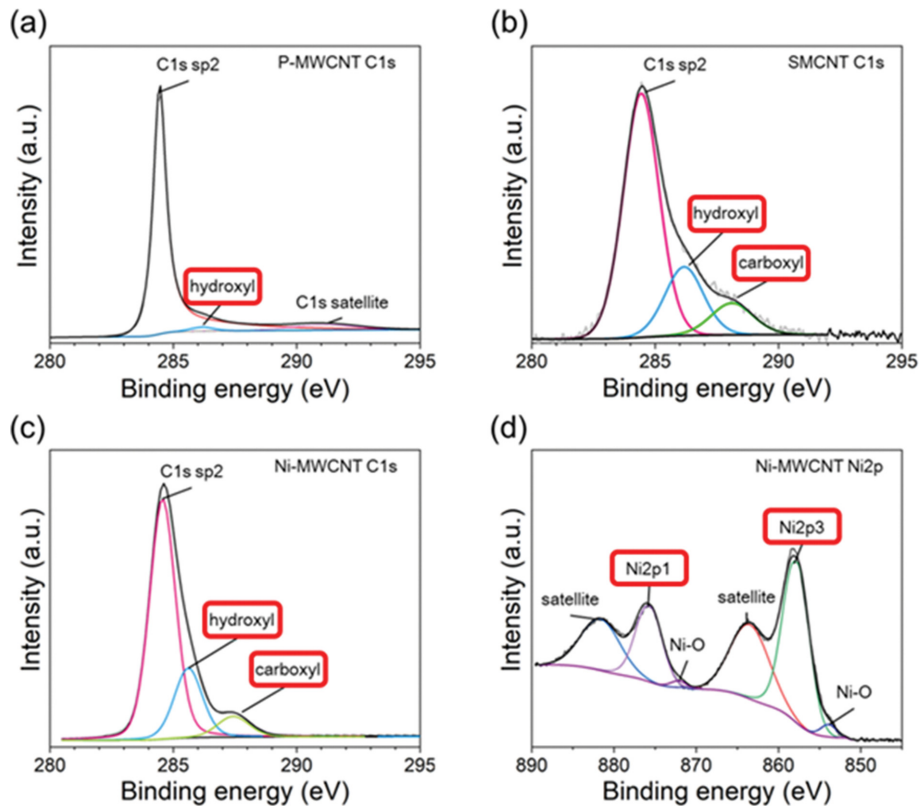


Fig. 3. XPS spectra for (a) P-MWCNT, (b) SM-MWCNT and (c) Ni-MWCNT. (d) shows Ni atoms are successfully doped on P-MWCNT.

합된 suspension에 강한 pulse laser를 조사하여 탄소 구조체의 분해 및 표면특성 변화를 유도하여 MWCNTs 표면에 Ni이 doping된 (Ni-MWCNTs) 수전해 촉매를 제작하였다. As-prepared MWCNTs(P-MWCNTs) 및 Ni-MWCNTs의 HR-TEM(High resolution-TEM) 이미지는 Fig. 2에서 확인된다. P-MWCNTs는 전형적인 나노튜브 형태를 띄며(Fig. 2(a-c)), Ni-MWCNTs의 HR-TEM에서 보이는 이미지는 MWCNT 외벽 구조가 붕괴되어 또 다른 벽과 흡착되었으며, 이는 부분적으로 표면이 개질되었음을 나타낸다(Fig. 2(d-f)). 또한 Fig. 2(g)와 같이 EDS mapping data를 통해 Ni 금속들이 MWCNTs 표면에 성공적으로 결합된 것을 확인할 수 있었다.

XPS 분석 결과, Fig. 3(a-c)에서 확인할 수 있듯이, P-MWCNT와 달리 pulse laser 조사를 받아 표면특성이 개질된 MWCNT(surface modified MWCNT, SM-MWCNT)과 Ni-MWCNT의 경우, hydroxy 및 carboxyl 작용기의 비율이 대폭 증가하였다. 또한 Ni-MWCNT 샘플의 경우 Ni 2p<sub>1</sub>, Ni 2p<sub>3</sub> peak가 관찰되었는데(Fig. 3(d)), 이는 PLAL 공정을 이용하여 MWCNTs 표면에 Ni 금속을 성공적으로 doping할 수 있음을 증명한다.

대표적인 수소생성 특성을 나타내는 Fig. 4(a) LSV 그래프를 보면, Ni-MWCNT(320 mV)의 경우 기존 P-MWCNT, SM-MWCNT, 귀금속 촉매(RuO<sub>2</sub>, 350 mV)보

다 우수한 수소생성 특성을 나타냈다. 이는 PLAL 공정으로 제작된 Ni-MWCNT가 기존 귀금속 촉매보다 우수한 수소생성 촉매 특성을 보인다고 할 수 있으며 탄소기반 촉매의 상용화 가능성을 유추해 볼 수 있다. Figure 4(b)의 Tafel 기울기는 OER 반응속도를 구하기 위해 계산되었다[14]. P-MWCNT(110 mV dec<sup>-1</sup>), SM-MWCNT(37.035 mV dec<sup>-1</sup>) 및 RuO<sub>2</sub>(46.16 mV dec<sup>-1</sup>)에 비해 Ni-MWCNT는 가장 작은 Tafel 기울기(30.085 mV dec<sup>-1</sup>) 값을 나타내었고 이는 Ni-MWCNT의 표면에서 OH\* 흡수가 유리하여 OER 활성이 우수하다는 것을 나타낸다[15].

전기 촉매와 전해질 사이의 저항은 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)에 의해 측정된 나이키스트 플랏( $z'$  vs  $-z''$ )의 고주파 영역에서 반원 직경으로 얻을 수 있으며(Fig. 4(c)), 작은 반원 직경을 가지면 일반적으로 낮은 R<sub>ct</sub>(charge transfer resistance) 값을 갖는다. SM-MWCNT는 63 Ω의 비교적 큰 R<sub>ct</sub> 값을 나타내었으며, RuO<sub>2</sub>(50 Ω), Ni-MWCNT(30 Ω) 및 P-MWCNTs(22 Ω)은 낮은 R<sub>ct</sub> 값을 얻었으며, 전도성이 높은 MWCNTs는 촉매와 반응물 사이의 전자 이동이 증가한 이유 중 하나라고 판단된다. SM-MWCNT는 MWCNT의 표면 개질된 외벽으로 인해 P-MWCNT보다 더 큰 R<sub>ct</sub> 값을 보였지만, SM-MWCNT는 PLAL

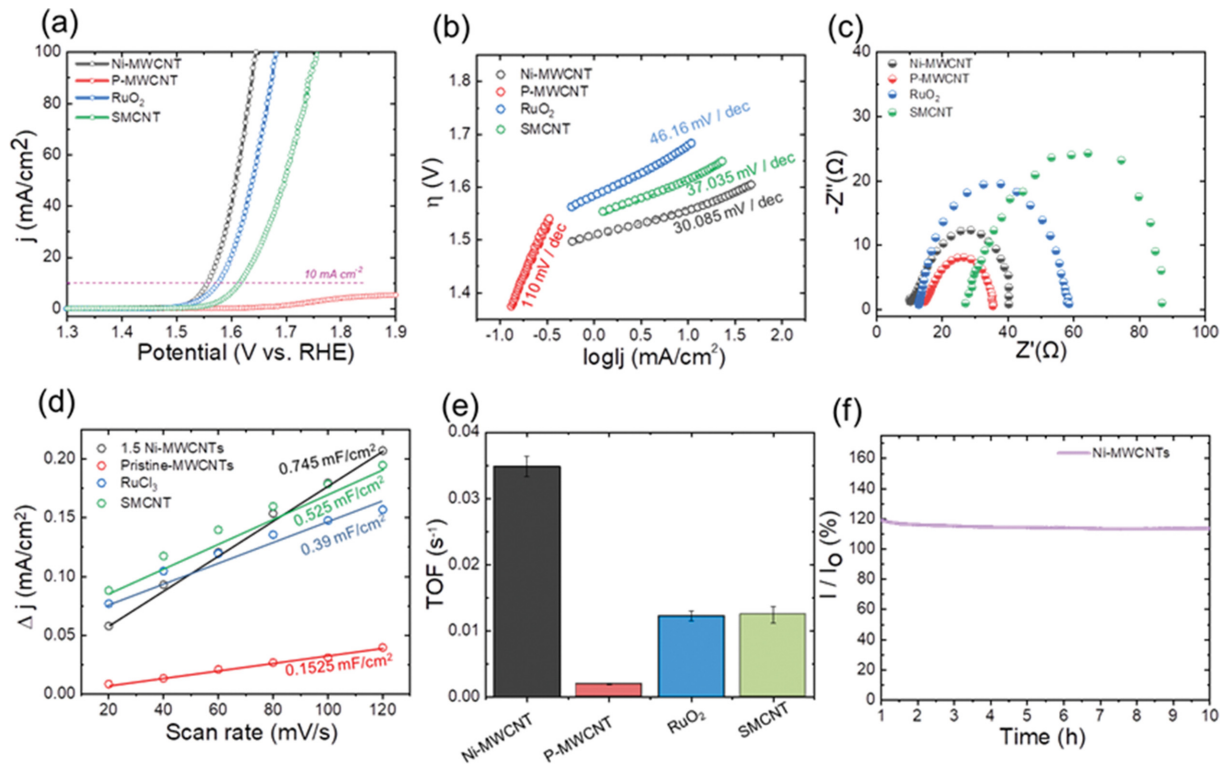


Fig. 4. (a) LSV curves at a scan rate of 0.5 mV/s and (b) Tafel slopes derived from the measured LSV curves. (c) EIS data and (d) current difference between anodic and cathodic sweeps as a function of scan rate. The slope of the fitted line was used to calculate  $C_{dl}$ . (e) TOFs and (f) stability test using CP measurement in 1 M KOH solution.

공정으로 발생한 표면 산화현상으로 인해 oxygen-rich functional groups과 높은 표면적을 가지고 있다. 결과적으로 SM-MWCNT는 P-MWCNT보다 더 높은 전기 촉매 성능을 보였다. 이는 앞의 HR-TEM image를 통해 볼 수 있듯이, Ni-MWCNT의 표면이 pulse laser 조사에 의한 표면 결정구조의 붕괴로 전하 전달이 부분적으로 제한되기 때문일 것으로 사료된다.

Ni-MWCNT 촉매의 활성을 정량적으로 평가하기 위해 두 가지 측정을 수행하였다. 첫 번째로 생성된 전류가 전기화학적 표면적과 관련 있는 non-Faradaic current 영역에서 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry, CV)을 통해 전기 이중층 정전용량( $C_{dl}$ )을 측정하였다. 전기이중층( $C_{dl}$ )에서 발생한 전류는 전기화학적 비표면적(electrochemical surface area, ECSA)과 연관된다.  $C_{dl}$  측정으로 얻어진 active site( $N_s$ ) 값은 ECSA 및 전기화학적 활성 표면적을 구하는 데 사용된다.  $N_s$ 는 서로 다른 주사속도에서의 산화 환원 반응에 의해 유도될 수 있으며, Fig. 4(d)와 같이 P-MWCNTs(0.1525 mF/cm<sup>2</sup>), RuO<sub>2</sub>(0.39 mF/cm<sup>2</sup>), SMC(0.525 mF/cm<sup>2</sup>), Ni-MWCNT(0.745 mF/cm<sup>2</sup>)의 값으로 나타났다. 또한  $N_s$ 는 서로 다른 주사속도에서의 산화 환원 반응으로 유도될 수 있으며 촉매의 활성사이트 농도(mol/cm<sup>2</sup>)를 나타낸다.

측정된  $N_s$ 는 turn-off frequency(TOF) equation[16]에

의해 도출됐으며 그 값은 Fig. 4(e)와 같이 P-MWCNTs (0.005 s<sup>-1</sup>), RuO<sub>2</sub>(0.015 s<sup>-1</sup>), SMC(0.01 s<sup>-1</sup>), Ni-MWCNT (0.035 s<sup>-1</sup>)로 나타났으며, 이 결과는 Ni-MWCNT가 Ni doping 결과에 따른 가장 많은 활성 사이트를 가지고 있으며, 우수한 전기화학적 활성을 바탕으로 Ni-MWCNT의 OER 특성 향상에 기여한다고 판단된다. 마지막 장기간 촉매 내구성을 측정하는 Chronoamperometry(CA) 측정법은 LSV plot에서 얻어진 촉매 고유의 개시전위 전류값을 10-hour 동안 지속적으로 가했을 때 얼마나 초기 상태를 유지하는지 확인하는 측정법이다. Figure 4(f)와 같이 stability가 초기 120%에서 115% 근접까지 10시간 동안 유지되는 것으로 뛰어난 전류 밀도 및 촉매 내구성을 지닌 것으로 확인되었다. 따라서 Ni 금속을 전기전도성이 좋은 MWCNT에 doping한 Ni-MWCNT는 수전해를 위한 매우 효율적인 전기촉매로 판단된다.

#### 4. 결론

수전해 촉매특성을 향상시키기 위해 Ni 금속을 PLAL 공정을 통해 MWCNT 표면에 성공적으로 도핑하였다. 합성된 Ni-MWCNT 촉매의 HR-TEM 이미지와 EDS mapping 및 XPS 분석을 통해 Ni 금속이 MWCNT에

균일하게 도핑되었음을 확인하였다. 합성된 Ni-MWCNT는 OER 특성 평가를 통해 물분해 특성을 분석하였다. LSV 곡선을 통해 대표 비교군인 RuO<sub>2</sub>에 비해 Ni-MWCNT는 1.55 V(320 mV)로 귀금속 촉매보다 뛰어난 효율을 보였으며 이는 니켈 금속의 doping과 oxygen functional group들이 수전해 특성에 큰 영향을 끼친다는 것을 보여준다. 또한, 합성된 Ni-MWCNT 촉매는 비교군 RuO<sub>2</sub>에 비하여 우수한 ECSA 및 TOF 특성을 나타내었으며, 장시간 촉매 안정성도 우수함을 확인하였다. 이러한 결과는 PLAL 공정으로 합성된 Ni-MWCNT가 유망한 수전해 OER 전기촉매라는 것을 입증하였으며 신재생 에너지 산업과 발전에 기여할 수 있다고 판단된다.

## 감사의 글

이 논문은 2019년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NO. 2019R111A3A01062662).

## References

- [ 1 ] S. Dunn, "Hydrogen futures: toward a sustainable energy system", *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 235.
- [ 2 ] J.O'M, Bockris, "The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment", *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 731.
- [ 3 ] B. You and Y. Sun, "Innovative strategies for electrocatalytic water splitting", *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 1571.
- [ 4 ] Y. Shi and B. Zhang, "Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction", *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 1529.
- [ 5 ] M. Zeng and Y. Li, "Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction", *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 14942.
- [ 6 ] R. Kant, S. Pathak and V. Dutta, "Design and fabrication of sandwich-structured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au/ZnO photoanode for photoelectrochemical water splitting", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 178 (2018) 38.
- [ 7 ] S.A. Shah, Z. Ji, X. Shen, X. Yue, G. Zhu, K. Xu, A. Yuan, N. Ullah, J. Zhu, P. Song and X. Li, "Thermal synthesis of FeNi@nitrogen-doped graphene dispersed on nitrogendoped carbon matrix as an excellent electrocatalyst for oxygen evolution reaction", *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 4075.
- [ 8 ] T. Zhang, M.-Y. Wu, D.-Y. Yan, J. Mao, H. Liu, W.-B. Hu, X.-W. Du, T. Ling and S.-Z. Qiao, "Engineering oxygen vacancy on NiO nanorod arrays for alkaline hydrogen evolution", *Nano Energy* 43 (2018) 103.
- [ 9 ] N.-I. Kim, Y.J. Sa, T.S. Yoo, S.R. Choi, R.A. Afzal, T. Choi, Y.-S. Seo, K.-S. Lee, J.Y. Hwang, W.S. Choi, S.H. Joo and J.-Y. Park, "Oxygen-deficient triple perovskites as highly active and durable bifunctional electrocatalysts for oxygen electrode reactions", *Sci. Adv.* 4 (2018) eaap9360.
- [10] G.-Q. Han, Y.-R. Liu, W.-H. Hu, B. Dong, X. Li, X. Shang, Y.-M. Chai, Y.-Q. Liu and C.-G. Liu, "Three dimensional nickel oxides/nickel structure by in situ electro-oxidation of nickel foam as robust electrocatalyst for oxygen evolution reaction", *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 172.
- [11] H. Han, K.M. Kim, J.H. Ryu, H.J. Lee, J. Woo, G. Ali, K.Y. Chung, T. Kim, S. Kang, S. Choi, J. Kwon, Y.-C. Chung, S. Mhin and T. Song, "Boosting oxygen evolution reaction of transition metal layered double hydroxide by metalloid incorporation", *Nano Energy* 75 (2020) 104945.
- [12] S.H. Kang, S. Mhin, H. Han, K.M. Kim, J.L. Jones, J.H. Ryu, J.S. Kang, S.H. Kim and K.B. Shim, "Ultrafast method for selective design of graphene quantum dots with highly efficient blue emission", *Sci. Rep.* 6 (2016) 38423.
- [13] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu and M.B. Kassim, "Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43 (2015) 599.
- [14] N.T. Suen, S.F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.J. Xu and H.M. Chen, "Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives", *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 337.
- [15] J.-I. Lee, S.G. Oh, Y.J. Kim, S.J. Park, G.S. Sin, J.H. Kim and J.H. Ryu, "Electrocatalytic properties of Te incorporated Ni(OH)<sub>2</sub> microcrystals grown on Ni foam", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 31 (2021) 96.
- [16] J.-I. Lee, D. Ko, S. Mhin and J.H. Ryu, "Heat-treatment effects on oxygen evolution reaction of nickel-cobalt layered double hydroxide", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 31 (2021) 143.