

Synthesis of Fe-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals and their oxygen evolution reactions

Je Hong Park, Si Beom Yu, Seungwon Jeong, Byeong Jun Kim*, Kang Min Kim**† and Jeong Ho Ryu†

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

*Department of Electronic Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

**Korea Institute of Industrial Technology, Gangneung 25440, Korea

(Received October 21, 2023)

(Revised October 23, 2023)

(Accepted October 24, 2023)

Abstract In order to improve the efficiency of the water splitting system for hydrogen energy production, the high overvoltage in the electrochemical reaction caused by the catalyst in the hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) must be reduced. Among them, transition metal-based compounds (hydroxide, sulfide, etc.) are attracting attention as catalyst materials to replace currently used precious metals such as platinum. In this study, Ni foam, an inexpensive metal porous material, was used as a support and β -Ni(OH)₂ microcrystals were synthesized through a hydrothermal synthesis process. In addition, changes in the crystal morphology, crystal structure, and water splitting characteristics of β -Ni(OH)₂ microcrystals synthesized by doping Fe to improve electrochemical properties were observed, and applicability as a catalyst in a commercial water electrolysis system was examined.

Key words OER, β -Ni(OH)₂ microcrystals, Fe doping, Water splitting

Fe 도핑된 β -Ni(OH)₂ 마이크로결정 합성과 산소발생반응 특성

박제홍, 유시범, 정승원, 김병준*, 김강민**†, 유정호†

한국교통대학교 에너지소재공학전공, 충주, 27469

*한국교통대학교 전자공학과, 충주, 27469

**한국생산기술연구원 강원본부, 강릉, 25440

(2023년 10월 21일 접수)

(2023년 10월 23일 심사완료)

(2023년 10월 24일 게재확정)

요약 수소에너지 생산을 위한 물분해 시스템의 효율을 향상시키기 위해서는, 수소발생반응 (HER)과 산소발생반응 (OER) 각각에서 촉매로 인한 전기화학적 반응에서의 높은 과전압의 감소가 수반되어야 한다. 그 중에서도 전이금속 기반의 화합물(수산화물, 황화물 등)은 현재 상용되고 있는 백금 등의 귀금속을 대체할 촉매 재료로써 주목받고 있다. 본 연구에서는, 저렴한 금속 다공성 소재인 Ni foam을 지지체로 사용하고, 수열합성 공정을 통해 β -Ni(OH)₂ 마이크로결정을 합성하고자 하였다. 또한 전기화학적 특성을 향상시키기 위하여 Fe를 도핑하여 합성된 β -Ni(OH)₂ 마이크로 결정의 형상, 결정 구조 및 물분해 특성의 변화를 관찰하였으며, 상용 수전해 시스템의 촉매로서의 적용가능성을 검토하였다.

1. 서론

오늘날, 급속한 산업화와 기술의 발전으로 인하여 전 세계적으로 에너지 사용량이 급증했다. 현재 대부분의 에너지는 석유나 석탄, 화석연료와 같은 탄소 기반의 자

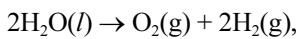
원으로부터 얻어지고 있는데, 급증한 에너지 사용량만큼 환경오염 및 기후 온난화 문제가 심각해진 상황이다. 따라서, 에너지의 수요를 만족시키면서도 탄소기반 자원을 대체할 수 있는 친환경적인 새로운 대체 에너지를 개발하는 것이 매우 중요하다. 이에 따라 태양에너지, 풍력 에너지, 수소에너지 등과 같은 다양한 청정에너지 자원들에 대한 관심이 급증했다. 이 중 수소에너지는 지구상에 풍부하게 존재하는 물로부터 얻을 수 있으며, 141.9

†Corresponding author

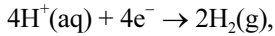
E-mail: kmkim@kitech.re.kr, jhryu@ut.ac.kr

kJ/g 정도로 상당히 높은 에너지밀도를 가지고 있다. 따라서, 수소에너지는 현재의 에너지문제와 기후온난화를 동시에 해결할 수 있는 가장 유망한 대체 에너지원으로 간주되고 있다[1-3].

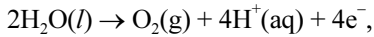
널리 사용되는 수소 생산 방법에는 크게 열화학적분해, 광분해 그리고 전기분해를 들 수 있다. 그 중 전기분해는 전기에너지를 이용해서 물을 분해해서 수소에너지를 얻는 방법으로, 환경 오염의 원인이 되는 부산물 없이 수소와 산소만 생성되기 때문에 친환경적으로 수소에너지를 생산할 수 있는 방법이다. 전기에너지로 물을 분해하는 전체 반응식은 아래와 같이 표현될 수 있다[4].



$$E = 1.23 \text{ V (물 전기 분해 전체반응)}$$



$$E^0 = 0.00 \text{ V (수소발생반응, 환원전극)}$$



$$E^0 = 1.23 \text{ V (산소발생반응, 산화전극)}$$

수전해는 크게 저온형과 고온형 수전해로 구분되고, 저온형 수전해는 다시 알칼리 수전해(Alkaline Water Electrolysis, AWE)와, 양이온 교환막 수전해(Proton Exchange Membrane Water Electrolysis, PEMWE), 음이온 교환막 수전해(Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, AEMWE) 3가지로 구분된다. 높은 농도(20~30%)의 KOH를 전해질로 사용하는 AWE는 저가의 비귀금속 촉매를 사용할 수 있지만, 낮은 수소 발생 효율과 높은 시스템 유지 보수 비용으로 인해 대량의 수소 생산 시스템에 주로 사용된다[5,6]. 산성 분위기에서 반응이 일어나는 PEMWE는 높은 에너지 효율로 고순도의 수소를 고압으로 생산할 수 있지만, 산성 분위기에서 안정한 고가의 Pt, Ir, Ru와 같은 귀금속 촉매를 반드시 사용해야 하기 때문에 수소 생산 및 시스템 단가가 높은 단점이 있다. 또한, 알칼리 분위기에서 반응이 일어나는 AEMWE는 AWE의 비 귀금속 촉매를 사용하는 장점과 PEMWE의 방식을 통한 고순도, 고압의 수소를 생산할 수 있는 장점을 동시에 취할 수 있어 생산되는 수소의 단가를 절감할 수 있기 때문에 현재 주목 받는 수소 생산 방식이라고 할 수 있다[7].

상기 전체반응식에서 확인할 수 있듯이, 이론적으로 물 분해를 위해 필요한 전압은 1.23 V이다. 그러나 실제 환경에서 수소를 생산시 추가적인 과전압이 필요하고, 이는 수전해 수소 생산의 효율을 낮추는 문제가 된다[8,9]. 이때, 과전압을 줄이기 위해서는 촉매가 필요한데, 현재 주로 사용되는 촉매 소재는 백금(Pt), 이리듐(Ir)과 같은 귀금속 기반의 물질로, 높은 수소 및 산소 생산 활성을 나타내나 매장량이 한정적이고 가격이 비싸기 때문에 수소 에너지의 대량 생산 및 상용화 측면에서 제한적

이다. 이러한 이유로, Pt이나 Ir에 비해 가격이 저렴하면서도 비슷한 수준의 활성을 보이는 루테튬(Ru)이 수전해 촉매의 구성 원소로 많이 사용된다[10]. 더불어 지구상에 풍부하게 존재하고 귀금속에 비해 가격이 훨씬 저렴하다는 이점을 가지는 코발트(Co), 철(Fe)과 같은 전이금속들을 이용하여 촉매를 합성하는 연구 또한 많이 보고되고 있다[11]. 특히 전이금속 기반 산화물, 합금 등의 촉매는 OER(oxygen evolution reaction) 활성이 우수하여 수전해 촉매로 연구가 활발히 진행되고 있다[12].

일반적으로 전체 체적의 15~95% 정도의 기공이 규칙적 또는 불규칙적인 분포를 갖는 재료를 다공성 재료라고 하며 재료의 기공도, 기공의 크기와 분포, 형상 등을 제어 함으로써 기존의 치밀한 재료에 비해서 큰 비표면적, 경량, 우수한 전기 및 열 전도성, 뛰어난 에너지 흡수능 등의 다양한 장점이 있으며, 이러한 다공성 재료는 촉매 및 촉매 담지체, 흡착제, 여과재, 연료전지의 전극재료 등의 분야에서 폭넓게 이용되고 있다[13-15]. 본 연구에서는 수열합성 공정을 이용하여 대표적인 전이금속 다공성 재료인 Ni foam(NF) 표면에 Fe을 도핑한 β -Ni(OH)₂ microcrystal을 합성하고 수전해 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

Nickel foam(NF)은 아세톤과 3 M의 염산 용액에서 각각 10분간 초음파 세척을 통해 표면의 산화층을 제거하고, 물과 에탄올로 세척 후 24시간 완전히 건조하였다. Fe 용액은 FeSO₄·H₂O 0.05 g을 H₂O 50 ml에 완전히 용해시켜 제조하였다. Fe 이온의 농도에 β -Ni(OH)₂ microcrystal의 수전해 특성을 비교하기 위해 아래 Table 1과 같은 조건으로 테프론 용기에 각각 Fe 용액의 농도를 조절하고 NF를 혼입한 후 수열합성기를 조립하였다. 합성반응을 위해 건조오븐에 160°C 조건에서 12시간 동안 반응시켰다. 수열합성 공정이 끝난후 NF를 증류수와 에탄올로 세척하고 80°C에서 완전히 건조하였다[16]. 합성된 Fe-doped β -Ni(OH)₂ microcrystal은 XRD 분석으로 결정상을 확인하였으며, FE-SEM 및 EDS 분석을 통하여 마이크로 결정의 표면형상 및 화학조성을 분석하였다.

1 M KOH에서 촉매의 전기화학적 특성은 전기화학 위

Table 1
Experimental conditions for hydrothermal synthesis of Fe-doped β -Ni(OH)₂

Sample	(a)	(b)	(c)	(d)
H ₂ O (ml)	24.0	22.0	20.0	15.0
Fe solution (ml)	1.0	3.0	5.0	10.0

크스테이션에 의해 제어되는 3전극 전기화학셀을 사용하여 측정하였으며, 여기서 NF 표면에 성장한 촉매는 직접 작업전극으로 사용되었다. 상대전극 및 기준전극으로서는 Pt sheet 및 Ag/AgCl을 각각 사용하였다. LSV(Linear sweep voltammetry)는 가역수소전극(RHE, Reversible hydrogen electrode)에 대해 1.23 V에서 2 V의 범위까지 0.5 mV/s의 주사속도로 측정되었다. 측정된 전위를 RHE에 대해 보정하고, 얻어진 곡선들에 대해 iR-compensation 하였다. EIS(Electrochemical impedance spectroscopy)는 1.55 V_{RHE}에서 0.1~100 kHz의 주파수 범위에서 5 mV의 사인과 진폭으로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에는 Fe 도핑 농도를 변화시키면서 합성한 Fe-doped β -Ni(OH)₂ 마이크로결정 샘플들의 표면형상을 보여주고 있다. Fe 도핑량이 가장 작은 샘플 (a)의 경우에는 전형적인 육각 판상구조를 보여주고 있다. 샘플 (a)의 경우 마이크로결정의 크기는 대략 1 μ m 정도의 아주 균일한 분포를 보여주었다. Fe 도핑량이 미세하게 증가

한 샘플 (b)의 경우에는 1 μ m 정도의 균일한 사이즈 분포는 샘플 (a)의 경우와 유사했으나, 부분적으로 응집된 형상의 결정들도 관찰되었다. Fe의 도핑량이 높은 샘플 (c)와 (d)의 경우에는 (a)와 (b) 샘플에서 관찰되었던 판상구조에서 microsheets 형태로 결정형상이 변화됨을 확인할 수 있었다. 즉 Fe의 도핑이 균일한 판상구조의 성장을 방해함을 확인할 수 있었다. 샘플 모두 NF의 표면 전체에 넓은 면적으로 균일하고 고밀도로 응집된 촉매층이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 2에는 샘플 (b)의 경우에 EDS 분석을 통하여 Fe 도핑이 성공적으로 도핑되었음을 보여주고 있다. FE-SEM 이미지를 통하여 판상구조와 부분적으로 응집된 형상들을 관찰할 수 있었으며, 화학조성 분석을 통하여 Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 Ni의 수산화물이 형성되었고, Fe가 소량 도핑되었음을 확인할 수 있었다. Fe 도핑량이 다른 샘플들의 경우에도 Fig. 2의 결과와 유사한 화학조성을 확인하였으며, Fe 도핑량에 따라 분석된 Fe 검출량이 증가함을 확인하였다.

Figure 3는 합성된 Fe-doped β -Ni(OH)₂ 샘플들의 XRD 결과를 보여주고 있다. 45°, 52° 그리고 76° 부근에서 발생하는 강한 회절 피크는 금속 NF에 해당한다. Figure

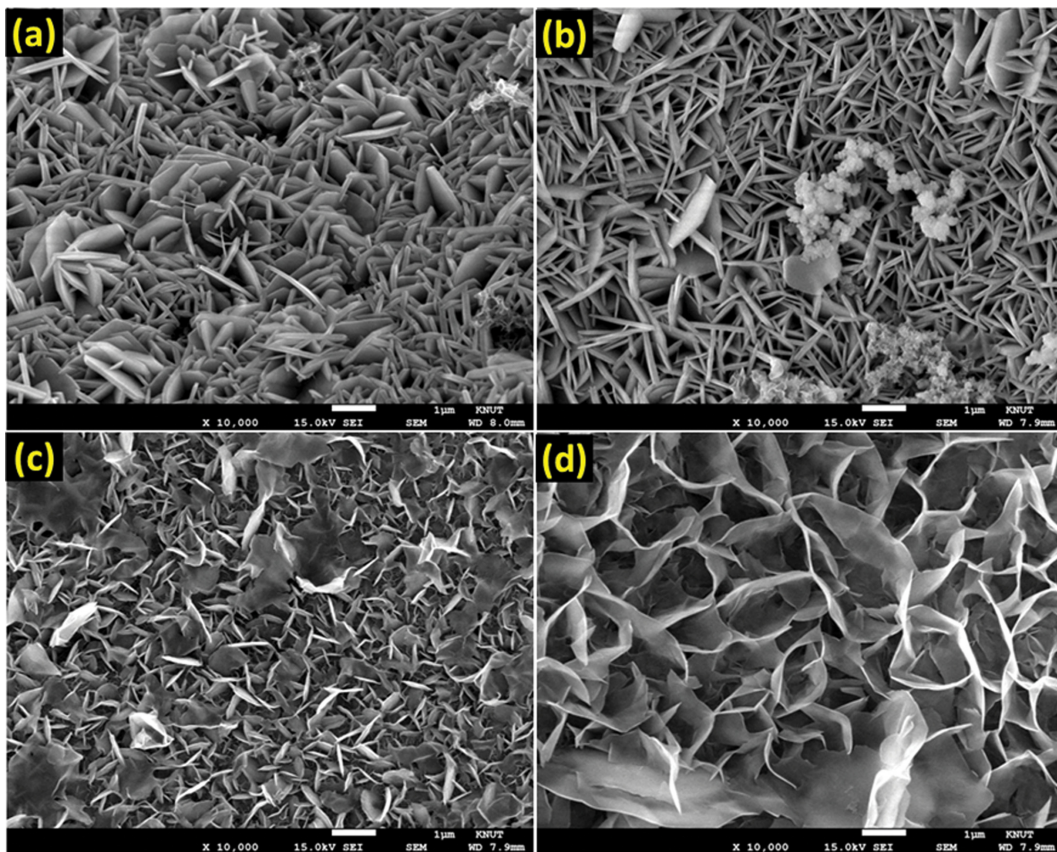


Fig. 1. FE-SEM images for the synthesized Fe-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals. The (a), (b), (c) and (d) samples are correspond to the Table 1.

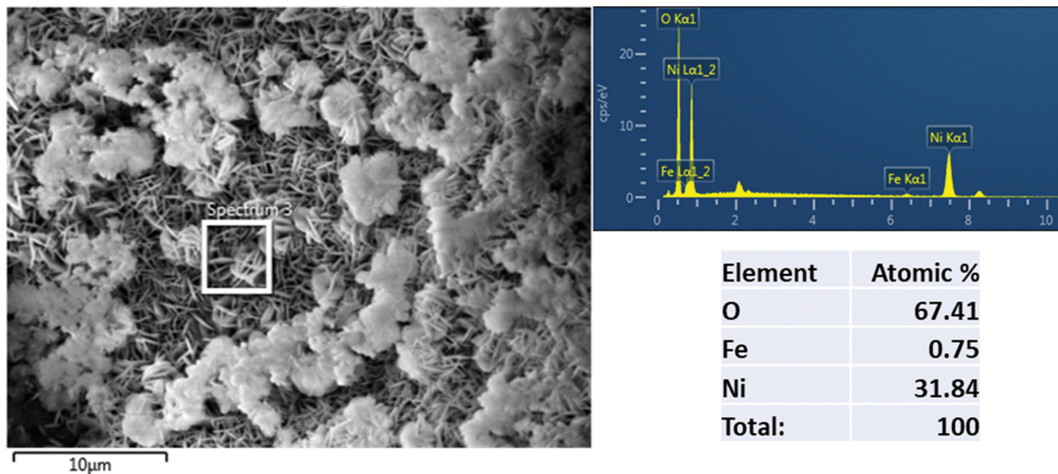
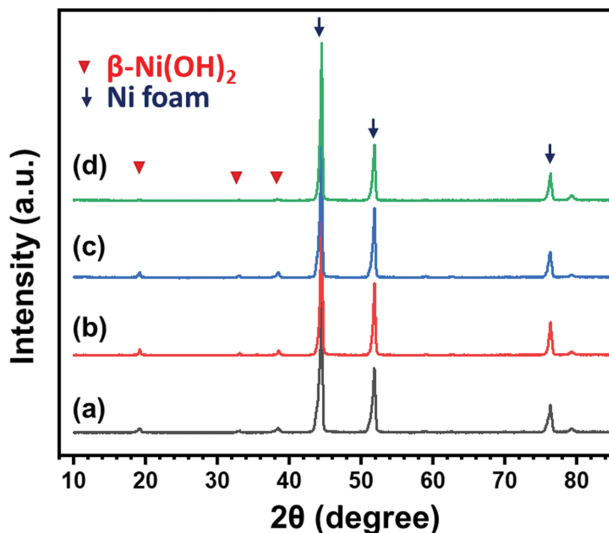
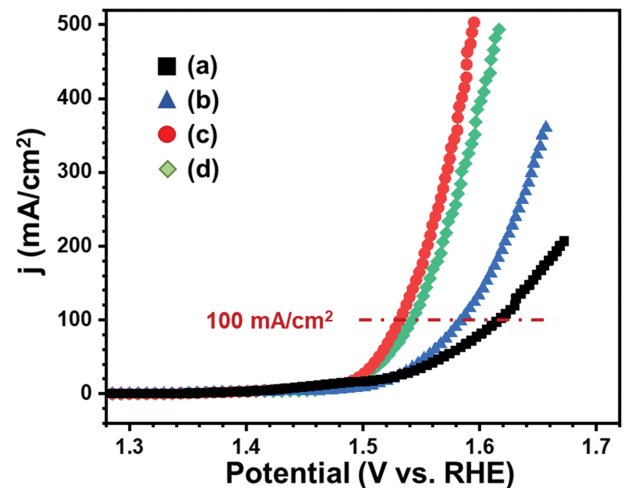


Fig. 2. FE-SEM image, EDX spectrum and atomic composition of the sample (b).


 Fig. 3. XRD patterns of the Fe-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals. The (a), (b), (c) and (d) samples are correspond to the Table 1.

3에서 확인할 수 있듯이 19°, 33°, 39° 부근에서 발생한 회절 피크는 합성하고자 하는 β -Ni(OH)₂ 상에 해당한다. 샘플 (a), (b), (c)의 경우에는 β -Ni(OH)₂ 회절 피크가 선명하게 나타나는 것에 비해, 샘플 (d)의 경우에는 상대적으로 회절피크의 크기가 줄어드는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 Fe의 도핑량이 증가하면서 β -Ni(OH)₂ 판상 결정구조 형성을 방해하기 때문으로 사료된다.

Fe 도핑된 β -Ni(OH)₂ 마이크로결정 샘플의 전기촉매 특성을 평가하기 위하여 3전극 시스템에서 1 M의 KOH 수용액 전해질을 사용하였다. Figure 7은 Fe가 도핑된 β -Ni(OH)₂ 촉매 샘플들의 LSV 측정결과이다. OER 성능을 비교하는 하나의 기준은 100 mA/cm²에 도달하기 위해 필요한 전압을 기준으로 하며, 이를 과전압(overpotential,


 Fig. 4. LSV curves at a scan rate of 0.5 mV/s for electrocatalytic OER properties of the Fe-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals. The (a), (b), (c) and (d) samples are correspond to the Table 1.

η^{100})이라 한다. Figure 4에서 확인할 수 있듯이, Fe의 도핑량이 증가할수록 η^{100} 의 값은 감소하는 것을 확인할 수 있다. 샘플 (c)의 경우 가장 낮은 η^{100} 값을 보이고, 이것은 실제 전기분해의 응용시 큰 장점이 될 수 있으며, 고가의 귀금속 촉매를 대체할 수 있는 유망한 물분해 특성을 보이는 것으로 판단할 수 있다. 이러한 촉매특성 변화는 FE-SEM과 XRD 분석 결과에서 확인할 수 있듯이, Fe 도핑이 β -Ni(OH)₂ 촉매의 OER 특성을 향상시키며, 최적의 도핑량 이상 도핑했을 경우에는 결정형상이 판상구조에서 microsheets 모양으로 변형되면서 OER 특성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

모든 샘플들의 Tafel 곡선은 Tafel 방정식[17]을 이용하여, 측정된 LSV 곡선으로부터 도출되었으며, Fig. 5에 나타내었다. 샘플 (a)의 Tafel 기울기는 75.61 mV/dec를 나타내었으며 Fe의 도핑량이 증가하면서 Tafel 기울기는

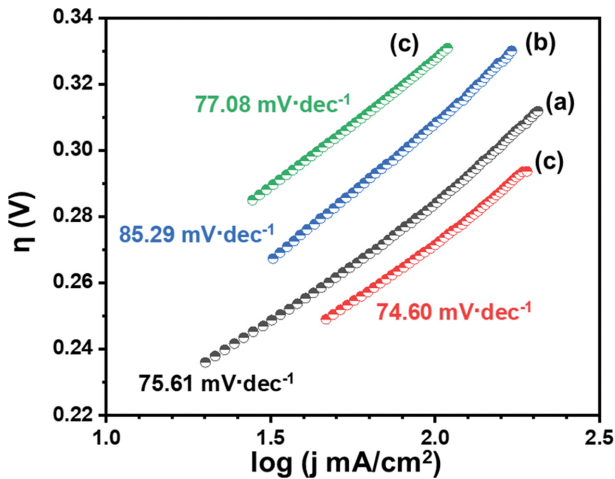


Fig. 5. Tafel slopes derived from the measured LSV curves of the Fe-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals. The (a), (b), (c) and (d) samples are correspond to the Table 1.

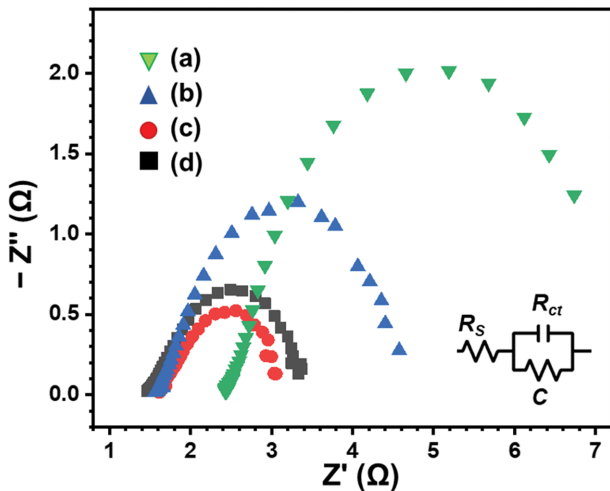


Fig. 6. Nyquist plots of the Fe-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals. The (a), (b), (c) and (d) samples are correspond to the Table 1.

점차 감소하였고, 샘플 (c)의 경우 Tafel 기울기는 74.60 mV/dec로 가장 낮은 값을 보여주었다. 일반적으로 전력 손실을 줄이기 위하여 낮은 Tafel 기울기가 바람직하기 때문에 산업용 전해조에 Fe 도핑된 β -Ni(OH)₂ 마이크로 결정을 이용한 수전해 촉매를 활용할 잠재력이 높다고 판단된다.

전기촉매와 전해질 사이의 전하이동저항(R_{CT} , charge transfer resistance)은 전기화학 임피던스 분광법(EIS, Electrochemical impedance spectroscopy)에 의해 측정된 Nyquist plot($Z'(\Omega)$ vs $-Z''(\Omega)$)의 고주파 영역에서 반원 직경으로부터 얻을 수 있으며, 작은 반원 직경을 가지면 일반적으로 낮은 R_{CT} 를 나타낸다. Figure 6은 Fe의 도핑량이 증가할수록 반경이 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 샘플 (c)의 경우 가장 낮은 R_{CT} 값을 가짐을

보여준다. 이는 촉매 표면에서 흡착된 반응물로의 전하이동을 촉진하는데 있어서 Fe의 도핑이 중요한 역할을 하는 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 수열합성 공정을 이용하여 대표적인 전이금속 다공성 재료인 Ni foam(NF) 표면에 Fe을 도핑한 β -Ni(OH)₂ microcrystal을 합성하고 수전해 특성을 확인하였다. FE-SEM 및 XRD 분석 결과를 통해, Fe 도핑량이 작은 샘플들의 경우에는 대략 1 μ m 정도의 육각 판상구조의 아주 균일한 형상을 보여주었으나, Fe의 도핑량이 높은 샘플의 경우에는 판상구조에서 microsheets 형태로 결정형상이 변화됨을 확인할 수 있었으며, 이러한 현상은 Fe의 도핑량이 증가하면서 β -Ni(OH)₂ 판상 결정구조 형성을 방해하기 때문으로 사료된다. Fe 도핑된 β -Ni(OH)₂ 샘플의 전기촉매 특성을 평가결과, Fe의 도핑량이 증가할수록 η^{100} 의 값은 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이것은 실제 전기분해의 응용시 큰 장점이 될 수 있고, 고가의 귀금속 촉매를 대체할 수 있는 유망한 물분해 특성을 보이는 것으로 판단할 수 있다. 또한 최적 Fe 도핑된 Tafel 기울기는 74.60 mV/dec로 산업용 전해조에 Fe 도핑된 β -Ni(OH)₂ 마이크로결정을 이용한 수전해 촉매를 활용할 잠재력이 높다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2022R1A2C2010162).

References

- [1] J. Chow, R.J. Kopp and R.R. Portney, "Energy resources and global development", Science 302 (2003) 1528.
- [2] T. Yusaf, A.S.F. Mahamude, K. Kadirgama, D. Ramasamy, K. Farhana, H.A. Dhahad and ABD R.A. Taib, "Sustainable hydrogen energy in aviation – A narrative review", Int. J. Hydrog. Energy, in press.
- [3] J. Alazemi and J. Andrews, "Automotive hydrogen fueling stations: An international review", Renew. Sust. Energ. Rev. 48 (2015) 483.
- [4] Y. Feng, X. Wang and J. Wang, "A nitridation route to construct high-activity interfaces toward alkaline hydrogen evolution", J. Mater. Chem. A 10 (2022) 11205.
- [5] J. Bak, Y. Heo, T.G. Yun and S.Y. Chung, "Atomic-level manipulations in oxides and alloys for electrocatalysis

- of oxygen evolution and reduction”, *ACS Nano* 14 (2020) 14323.
- [6] A.I. Inamdar, H.S. Chavan, B. Hou, C.H. Lee, S.U. Lee, S. Cha, H. Kim and H. Im, “A robust nonprecious CuFe composite as a highly efficient bifunctional catalyst for overall electrochemical water splitting”, *Small* 16 (2020) 1905884.
- [7] T. Kou, S. Wang, J.S. Hauser, M. Chen, S.R.J. Oliver, Y. Ye, J. Guo and Y. Li, “Ni foam-supported Fe-doped β -Ni(OH)₂ nanosheets show ultralow overpotential for oxygen evolution reaction”, *ACS Energy Lett.* 4 (2019) 622.
- [8] G. Zhao, K. Rui, S.X. Dou and W. Sun, “Heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction: A review”, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1803291.
- [9] J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, A.M. Asiri and X. Sun, “Recent progress in cobalt-based heterogeneous catalysts for electrochemical water splitting”, *Adv. Mater.* 28 (2016) 215.
- [10] B. You and Y. Sun, “Innovative strategies for electrocatalytic water splitting”, *ACS. Chem. Res.* 51 (2018) 1571.
- [11] S.-F. Hung, Y.-Y. Hsu, C.-J. Chang, C.-S. Hsu, N.-T. Suen, T.-S. Chan and H.M. Chen, “Unraveling geometrical site confinement in highly efficient iron-doped electrocatalysts toward oxygen evolution reaction”, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1701686.
- [12] S. Anantharaj, S. Kundu and S. Noda, “The Fe effect”: A review unveiling the critical roles of Fe in enhancing OER activity of Ni and Co based catalysts”, *Nano Energy* 80 (2021) 105514.
- [13] S. Yuan, L.L. Cui, X.Q. He, W. Zhang and T. Asefa, “Nickel foam-supported Fe,Ni-Polyporphyrin microparticles: Efficient bifunctional catalysts for overall water splitting in alkaline media”, *Int. J. Hydrog. Energy* 45 (2020) 28860.
- [14] X. Yu, M. Wang, X. Gong, Z. Guo, Z. Wang and S. Jiao, “Self-supporting porous CoP-based films with phase-separation structure for ultrastable overall water electrolysis at large current density”, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1802445.
- [15] J. Guo, K. Wang, H. Zhang and H. Zhang, “Enhanced electrocatalytic activity of Mo-doped NiFe layered double hydroxide nanosheet arrays for the hydrogen evolution reaction”, *ACS Appl. Nano Mater.* 6 (2023) 379.
- [16] 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)₂ microcrystals grown on Ni foam”, *J. Kor. Cryst. Growth Cryst. Technol.* 31 (2021) 96.
- [17] B. You and Y. Sun, “Innovative strategies for electrocatalytic water splitting”, *ACS. Chem. Res.* 51 (2018) 1571.