

Effects of Mo co-doping into Fe doped β -Ni(OH)₂ microcrystals for oxygen evolution reactions

Je Hong Park, Si Beom Yu, Tae Kwang An, Byeong Jun 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

(Received January 30, 2024)

(Revised February 8, 2024)

(Accepted February 13, 2024)

Abstract In order to improve the efficiency of the water splitting system for hydrogen 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 are attracting attention as catalyst materials that can replace precious metals such as platinum that are currently used. In this study, nickel foam, an inexpensive metal porous material, was used as a support, and Fe-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals were synthesized through a hydrothermal synthesis process. In addition, in order to improve OER properties, changes in the shape, crystal structure, and water splitting characteristics of Fe-Mo co-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals synthesized by co-doping with Mo were observed. The changes in the shape, crystal structure, and applicability as a catalyst for water splitting were examined.

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

Fe-doped β -Ni(OH)₂의 산소발생반응 증가를 위한 Mo의 동시도핑효과

박제홍, 유시범, 안태광, 김병준*, 유정호[†]

한국교통대학교 반도체신소재공학과, 충주, 27469

*한국교통대학교 전자공학과, 충주, 27469

(2024년 1월 30일 접수)

(2024년 2월 8일 심사완료)

(2024년 2월 13일 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 화합물들은 현재 상용되고 있는 백금 등의 귀금속을 대체할 촉매 재료로써 주목받고 있다. 본 연구에서는, 저렴한 금속 다공성 소재인 니켈폼(Ni foam)을 지지체로 사용하고, 수열합성 공정을 통해 Fe-doped β -Ni(OH)₂ 마이크로결정을 합성하였다. 또한 OER 특성을 향상시키기 위하여 Mo를 동시도핑하여 합성된 Fe-Mo co-doped β -Ni(OH)₂ 마이크로결정의 형상, 결정구조 및 수전해 특성의 변화를 관찰하였으며, 상용 수전해 시스템의 촉매로서의 적용가능성을 검토하였다.

1. 서론

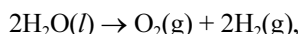
현재 인류는 계속되는 화석에너지 사용으로 인한 연료 고갈과 이산화탄소 및 메탄가스와 같은 온실가스들의 배출로 인해 급격한 기후변화에 직면해 있다. 이 문제를 완화하기 위해서 우리나라를 포함한 전 세계 200여개국은 2016년 파리 기후변화협약(Paris Climate Agreement)을 채택하

여 공동대응하고 있다. 대한민국의 경우 2050년까지 탄소 중립 달성을 목표로 탄소중립 기본법을 제정하여 2022년 3월부터 시행하고 있으며, 탄소중립 달성 중간 목표인 2030년 국가 온실가스 감축목표(nationally determined contribution, NDC)를 2017년 배출량 대비 24.4%에서 2018년 배출량 대비 40%로 대폭 상향한 바 있다[1]. 이러한 시대적 배경속에서, 수소에너지는 독성이 없고 높은 에너지 저장 용량(120 MJ/kg)을 가지고 있기 때문에, 수력, 풍력, 태양열, 바이오매스 등과 같은 재생에너지원을 이용하여 생산하는 것이 가능한 유망한 차세대

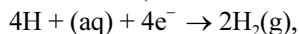
[†]Corresponding author
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

에너지원으로 촉망받고 있다[2].

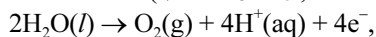
물을 전기분해하여 수소를 생산하는 수전해 기술은 이산화탄소 배출이 없고, 전기에너지에 비해 대량으로 저장이 용이하기 때문에 태양광, 풍력발전과 같은 다른 재생에너지원들과 연계할 수 있고, 무엇보다 재생에너지원들의 간헐적 특성으로 인해 불규칙적으로 생산되는 에너지를 수소라는 에너지 캐리어의 형태로 변환하여 장기간, 대용량으로 저장, 수송, 이용할 수 있다는 큰 장점이 있다[3,4]. 전기분해는 전기에너지를 이용해서 물을 분해해서 수소에너지를 얻는 방법으로, 환경오염의 원인이 되는 부산물들 없이 수소와 산소만 생성되기 때문에 친환경적으로 수소에너지를 생산하는 방법이며, 현재 실용화 및 개발 단계에 있는 대표적인 수전해 기술들은 전해질의 종류에 따라 크게 세 가지로 분류할 수 있으며, 각각의 종류에 따라 알칼리 수전해(alkaline water electrolysis, AWE), 고분자 전해질막 수전해(polymer electrolyte membrane water electrolysis, PEMWE), 고체산화물 수전해(solid oxide electrolysis cell, SOEC)로 구분이 가능하다[5]. 이러한 방법에서 전기에너지로 물을 분해하는 전체 반응식은 아래와 같이 표현될 수 있다[6].



$$E = 1.23 \text{ V (물 전기 분해 전체반응)}$$



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



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

상기 전체반응식에서 확인할 수 있듯이, 이론적으로 물 분해를 위해 필요한 전압은 1.23 V이다. 그러나 실제 환경에서 수소를 생산시 추가적인 과전압(over-voltage)이 필요하고, 이는 수전해 수소 생산의 효율을 낮추는 문제가 된다. 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 비싸므로 수소 에너지의 대량 생산 및 상용화 측면에서 제한적이다. 이러한 이유로, 백금이나 이리듐에 비해 가격이 저렴하면서도 비슷한 수준의 활성을 보이는 루테튬(Ru)이 수전해 촉매의 구성 원소로 많이 사용되고 있으며, 상대적으로 지구상에 풍부하게 존재하고 귀금속에 비해 가격이 훨씬 저렴하다는 이점을 가지는 코발트(Co), 철(Fe)과 같은 전이금속들을 이용하는 연구 또한 많이 보고되고 있다[7,8]. 특히 전이금속 기반 산화물, 합금 등의 촉매는 OER(oxygen evolution reaction) 활성이 우수하여 수전해 촉매로 연구가 활발히 진행되고 있다[9].

최근에는 수열합성 공정을 이용하여 대표적인 전이금속 다공성 재료인 니켈폼(Ni foam, NF) 표면에 촉매물질

을 성장시키는 연구가 활발히 진행되고 있다[10]. 본 연구에서는 수열합성 공정을 이용하여 니켈폼 표면에 Fe와 Mo을 동시도핑한 Ni(OH)₂ microcrystal을 성장시켜 그 수전해 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

본 연구팀은 이미 니켈폼 표면에 수열합성 과정을 통하여 Fe-doped Ni(OH)₂ microcrystal을 성공적으로 성장시켰고, OER 반응성에 대해 최적의 Fe 도핑량을 보고한 바 있다[11]. 본 연구에서는 Fe와 Mo을 동시도핑한 효과를 확인하기 위하여 먼저 Fe-doped Ni(OH)₂ microcrystal을 성장시키고, 수열합성 과정을 다시 실시하는 방법으로 Mo-Fe co-doped Ni(OH)₂ microcrystal을 합성하고자 하였다. 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 FeSO₄·7H₂O 0.05 g을 H₂O 50 ml에 완전히 용해시켜 제조하였다. Fe-doped Ni(OH)₂ microcrystal을 성장시키기 위한 수열 합성시 Fe 용액과 물의 양은 5 ml와 20 ml로 고정하였다[11].

합성한 Fe-doped Ni(OH)₂ microcrystal에 Mo을 도핑하고, 최적의 도핑량을 확인하기 위하여 MoCl₅ 0.05 g을 H₂O 100 ml에 완전히 용해시켜 Mo 용액을 제조하였다. Mo 이온의 농도는 Table 1과 같이 조절하고, 합성된 Fe-doped Ni(OH)₂ microcrystal 샘플들을 투입한 후 수열 합성기를 조립하였다. 합성반응을 위해 건조 오븐에 160°C 조건에서 12시간 동안 반응시켰다. 수열 합성 공정이 끝난 후 NF를 증류수와 에탄올로 세척하고 80°C에서 완전히 건조하였다. 합성된 Mo-Fe co-doped β -Ni(OH)₂ microcrystal은 XRD 분석으로 결정상을 확인하였으며, FE-SEM 및 EDS 분석을 통하여 마이크로결정의 표면형상 및 화학조성을 분석하였으며, OER 반응성을 조사하였다.

1 M KOH에서 촉매의 전기화학적 특성은 전기화학 워크스테이션에 의해 제어되는 3전극 전기화학셀을 사용하여 측정하였으며, 여기서 NF 표면에 성장한 촉매는 직접 작업전극으로 사용되었다. 상대전극 및 기준전극으로는 Pt sheet 및 Ag|AgCl을 각각 사용하였다[12]. LSV(Linear sweep voltammetry)는 가역수소전극(RHE),

Table 1
Mo co-doping conditions into the Fe-doped β -Ni(OH)₂

Sample	Fe-Mo-1	Fe-Mo-2	Fe-Mo-3	Fe-Mo-5
H ₂ O (ml)	29.0	28.0	27.0	25.0
Mo solution (ml)	1.0	2.0	3.0	5.0

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 Table 1에서 나타낸 바와 같이 Mo 도핑 농도를 변화시키면서 합성한 Fe-Mo co-doped β -Ni(OH)₂ 마이크로결정 샘플들의 표면형상을 보여주고 있다. Mo 도핑량이 가장 작은 샘플 (a)의 경우에는 전형적인 육각 판상구조를 보여주고 있다. 샘플 (a)의 경우 마이크로결정의 크기는 대략 1~3 μ m 정도의 아주 균일한 분포를 보여주었다. Mo 도핑량이 미세하게 증가한 샘플 (b)의 경우에는 균일한 크기 분포는 샘플 (a)의 경우와 유사했으나, 부분적으로 응집된 형상의 결정들도 관찰되었다. Mo의 도핑량이 높은 샘플 (c)와 (d)의 경우에는 (a)와 (b) 샘플에서 관찰되었던 판상구조에서 microsheets 형태로 결정형상이 변화됨을 확인할 수 있었다. 즉 Mo의 도핑이 균일한 판상구조의 성장을 방해함을 확인할 수 있었다. 샘플 모두 NF의 표면 전체에 넓은 면적으로 균일

하고 고밀도로 응집된 Fe-Mo co-doped β -Ni(OH)₂ 촉매층이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 2에는 샘플 (c)의 경우에 EDS 분석을 통하여 Mo 도핑이 성공적으로 도핑되었음을 보여주고 있다. FE-SEM 이미지를 통하여 microsheets 구조와 부분적으로 응집된 형상들을 관찰할 수 있었다. EDS 화학조성 분석을 통하여 Mo과 Fe가 동시도핑되었음이 확인되었고, Mo 도핑량이 다른 샘플들의 경우, Fig. 2의 결과와 유사한 화학조성을 확인하였으며, Table 1의 Mo 농도가 높을수록 분석된 Mo 검출량이 증가함을 확인하였다.

Figure 3은 합성된 Fe-Mo co-doped β -Ni(OH)₂ 샘플들의 XRD 결과를 보여주고 있다. 45°, 52° 그리고 76° 부근에서 발생하는 강한 회절 피크는 금속 NF에 해당한다. Figure 3에서 확인할 수 있듯이 19°, 33°, 39° 부근에서 발생한 회절 피크는 합성하고자 하는 β -Ni(OH)₂ 상에 해당한다. Figure 3의 (a), (b), (c), (d)의 경우에는 β -Ni(OH)₂ 회절 피크가 선명하게 나타나는 것에 비해, 샘플 (e)의 경우에는 상대적으로 회절피크의 크기가 줄어드는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 Mo의 도핑량이 증가하면서 β -Ni(OH)₂ 판상 결정구조 형성이 방해 받아 microsheets 형태로 성장하기 때문으로 사료된다.

Fe-Mo co-doped β -Ni(OH)₂ 마이크로결정 샘플의 전기촉매 특성을 평가하기 위하여 3전극 시스템에서 1 M

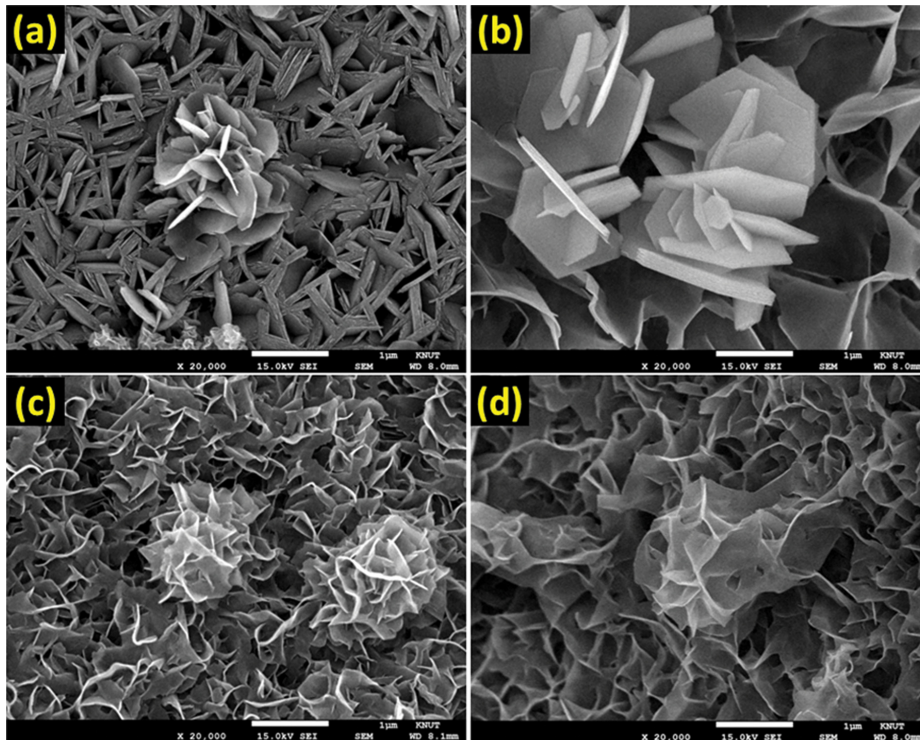


Fig. 1. FE-SEM images for the synthesized Fe-Mo co-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals. The (a), (b), (c) and (d) are correspond to the Fe-Mo-1, Fe-Mo-2, Fe-Mo-3 and Fe-Mo-5 samples, respectively.

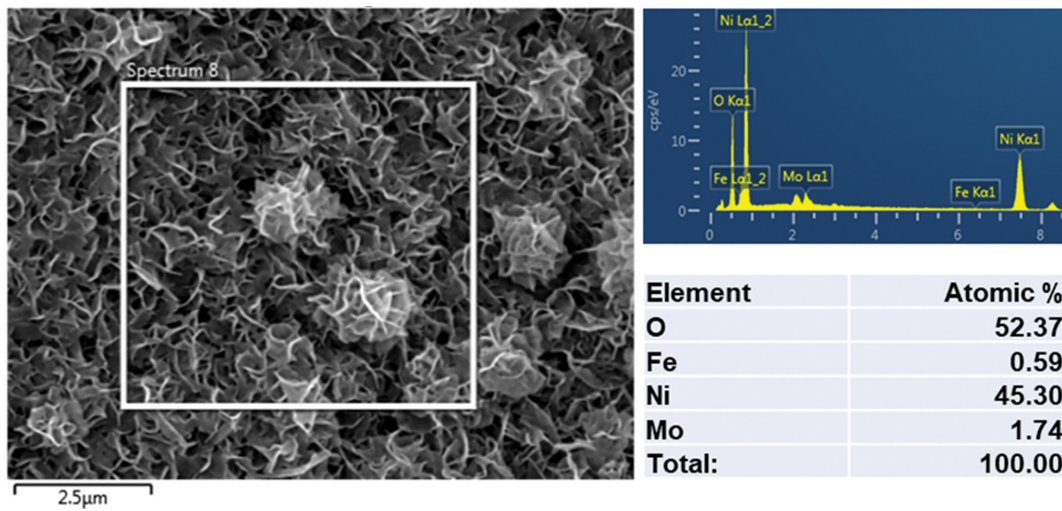


Fig. 2. FE-SEM image, EDX spectrum and atomic composition of the Fe-Mo-3 sample.

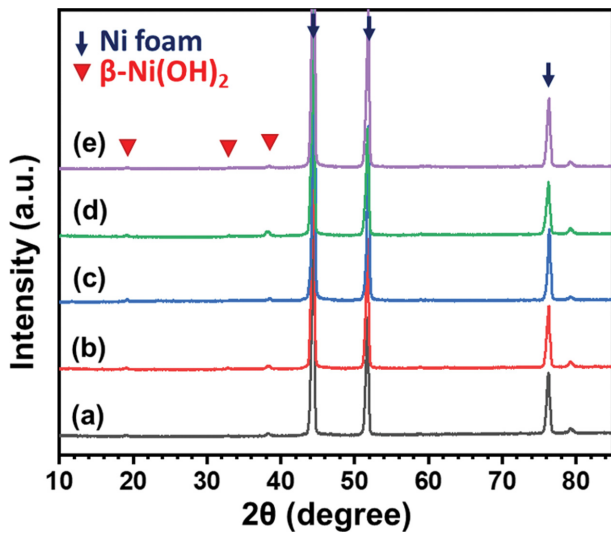


Fig. 3. XRD patterns of the Fe-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals. The (a), (b), (c), (d) and (e) are correspond to the pristine Fe doped β -Ni(OH)₂, Fe-Mo-1, Fe-Mo-2, Fe-Mo-3 and Fe-Mo-5 samples.

의 KOH 수용액 전해질을 사용하였다. Figure 4는 Fe-Mo co-doped 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, η^{100})이라 한다. Figure 4에서 확인할 수 있듯이, Mo의 동시도핑량이 증가할수록 η^{100} 의 값은 감소하는 것을 확인할 수 있다. 샘플 (d)의 경우 가장 낮은 η^{100} 값을 보이고, 이것은 실제 전기분해의 응용 시 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, Mo 원소의 동시도핑이

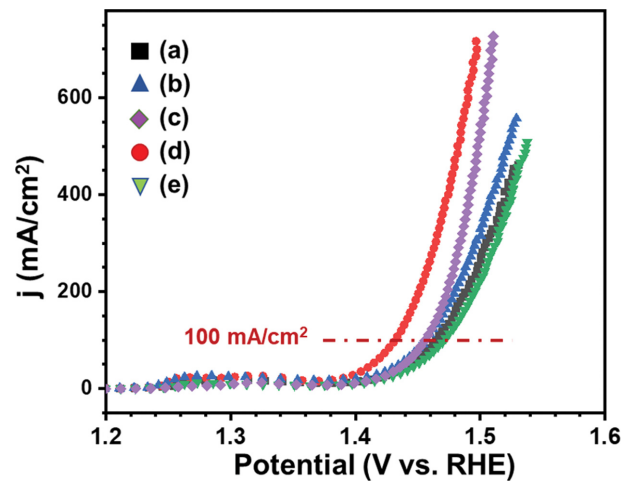


Fig. 4. LSV curves at a scan rate of 0.5 mV/s for electrocatalytic OER properties of the Fe-Mo co-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals. The (a), (b), (c), (d) and (e) are correspond to the pristine Fe doped β -Ni(OH)₂, Fe-Mo-1, Fe-Mo-2, Fe-Mo-3 and Fe-Mo-5 samples.

Fe-doped β -Ni(OH)₂ 촉매의 OER 특성을 향상시키며 [13,14], 최적의 도핑량 이상 도핑했을 경우 결정형상이 판상구조에서 microsheets 모양으로 변형되면서 OER 특성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

모든 샘플들의 Tafel 곡선은 Tafel 방정식[15]을 이용하여, 측정된 LSV 곡선으로부터 도출되었으며, Fig. 5에 나타내었다. Figure 5에서 (a)의 Tafel 기울기는 87.92 mV/dec를 나타내었으며 Mo의 동시도핑량이 증가하면서 Tafel 기울기는 점차 감소하였고, 샘플 (d)의 경우 Tafel 기울기는 60.48 mV/dec로 가장 낮은 값을 보여주었다. 일반적으로 전력손실을 줄이기 위하여 낮은 Tafel 기울기가 바람직하기 때문에 산업용 전해조에 Fe-Mo co-doped β -Ni(OH)₂ 마이크로결정을 이용한 수전해 촉매를 활용

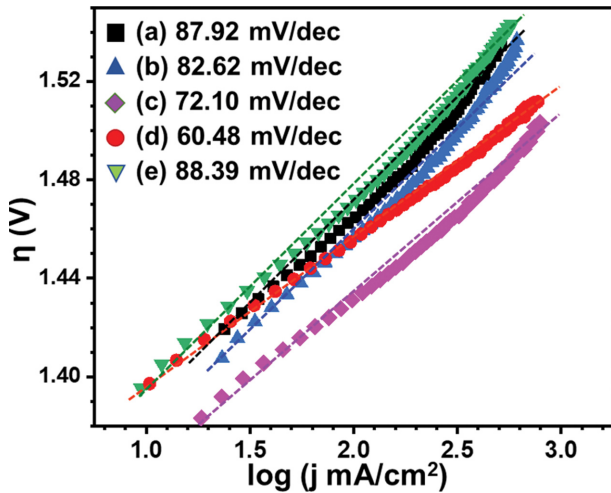


Fig. 5. Tafel slopes derived from the measured LSV curves of the Fe-Mo co-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals. The (a), (b), (c), (d) and (e) are correspond to the pristine Fe doped β -Ni(OH)₂, Fe-Mo-1, Fe-Mo-2, Fe-Mo-3 and Fe-Mo-5 samples.

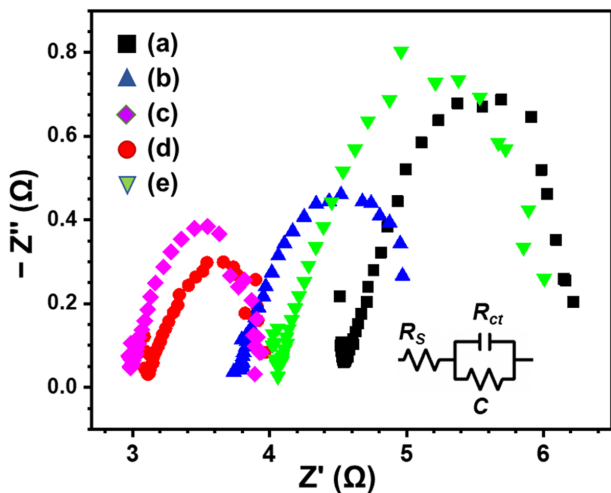


Fig. 6. Nyquist plots of the Fe-Mo co-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals. The (a), (b), (c), (d) and (e) are correspond to the pristine Fe doped β -Ni(OH)₂, Fe-Mo-1, Fe-Mo-2, Fe-Mo-3 and Fe-Mo-5 samples.

할 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 Mo의 동시도핑량이 증가할수록 반경이 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 샘플 (d)의 경우 가장 낮은 R_{CT} 값을 보여준다. 이는 촉매 표면에서 흡착된 반응물로의 전하이동을 촉진하는데 있어서 Mo의 도핑이 중요한 역할을 하는 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 수열합성 공정을 이용하여 대표적인 전이금속 다공성 재료인 Ni foam(NF) 표면에 Fe-Mo를 동시도핑한 β -Ni(OH)₂ microcrystal을 합성하고 수전해 특성 향상을 확인하였다. FE-SEM 및 XRD 분석 결과를 통해, Mo 도핑량이 작은 샘플들의 경우에는 대략 1~3 μ m 정도의 육각 판상구조의 아주 균일한 형상을 보여 주었으나, Mo의 도핑량이 높은 샘플의 경우에는 판상구조에서 microsheets 형태로 결정형상이 변화됨을 확인할 수 있었으며, 이러한 현상은 Mo의 도핑량이 증가하면서 β -Ni(OH)₂ 판상 결정구조 형성을 방해하기 때문으로 사료된다. Fe-Mo 동시도핑된 β -Ni(OH)₂ 샘플의 전기촉매 특성을 평가한 결과, Mo의 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 있었다. 또한 Mo가 최적으로 동시 도핑된 Tafel 기울기는 60.48 mV/dec로 산업용 전해조에 Fe-Mo 동시도핑된 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] Y. Jung, T.L. Doan, T.N. Nguyen and T. Kim, "Research and development trends in seawater electrolysis systems and catalyst", *Appl. Chem. Eng.* 34(6) (2023) 567.
- [2] B.L. Salvi and K.A. Subramanian, "Sustainable development of road transportation sector using hydrogen energy system", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51 (2015) 1132.
- [3] M.A. Pellow, C.J.M. Emmott, C.J. Barnhart and S.M. Benson, "Hydrogen or batteries for grid storage? A net energy analysis", *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 1938.
- [4] J. Gorre, F. Ruoss, H. Karjunen, J. Schaffert and T. Tynjälä, "Cost benefits of optimizing hydrogen storage and methanation capacities for power-to-gas plants in dynamic operation", *Appl. Energy* 257 (2020) 113967.
- [5] M. El-Shafie, "Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review", *Results Eng.* 20 (2023) 101426.
- [6] G. Liu, "Oxygen evolution reaction electrocatalysts for seawater splitting: A review", *J. Electroanal. Chem.* 923 (2022) 116802.

- [7] Y. Zhou and H.J. Fan, "Progress and challenge of amorphous catalysts for electrochemical water splitting", *ACS Mater. Lett.* 3 (2021) 136.
- [8] S.-C. Ke, R. Chen, G.-H. Chen and X.-L. Ma, "Mini review on electrocatalyst design for seawater splitting: recent progress and perspectives", *Energy Fuels* 35 (2021) 12948.
- [9] 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.
- [10] A. Hameed, M. Batool, Z. Liu, M.A. Nadeem and R. Jin, "Layered double hydroxide-derived nanomaterials for efficient electrocatalytic water splitting: Recent progress and future perspective", *ACS Energy Lett.* 7 (2022) 3311.
- [11] J.H. Park, S.B. Yu, S. Jeong, B.J. Kim, K.M. Kim and J.H. Ryu, "Synthesis of Fe-doped β -Ni(OH)₂ microcrystals and their oxygen evolution reactions", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 33(5) (2023) 196.
- [12] K. Lee, S. Kang, J.H. Ryu, H. Jeon, M. Kim, Y.-K. Kim, T. Song, H. Han, S. Mhin and K.M. Kim, "Surface-modified carbon nanotubes with ultrathin Co₃O₄ layer for enhanced oxygen evolution reaction", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 58377.
- [13] 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.
- [14] L. Wei, M. Du, R. Zhao, F. Lv, L. Li, L. Zhang and D. Zhou, "High-valence Mo doping for highly promoted water oxidation of NiFe (oxy)hydroxide", *J. Mater. Chem. A* 10 (2022) 23790.
- [15] B. You and Y. Sun, "Innovative strategies for Electrocatalytic water splitting", *ACS. Chem. Res.* 51 (2018) 1571.