

Enhancement of oxygen evolution reaction of NiCo LDH nanocrystals using Mo doping

Kyoungwon Cho and Jeong Ho Ryu^{*,†}

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 June 4, 2024)

(Revised June 15, 2024)

(Accepted June 17, 2024)

Abstract To improve the efficiency of water splitting systems for hydrogen production, the high overvoltages of electrochemical reactions caused by catalysts in the oxygen evolution reaction (OER, Oxygen Evolution Reaction) must be reduced. Among them, LDH (Layered Double Hydroxide) compounds containing transition metal such as Ni, 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 metallic porous material, was used as a support, and NiCo LDH (Layered Double Hydroxide) nanocrystals were synthesized through a hydrothermal synthesis process. In addition, changes in the shape, crystal structure, and water decomposition characteristics of the Mo-doped NiCo LDH nanocrystal samples synthesized by doping Mo to improve OER properties were observed.

Key words OER, NiCo LDH, Mo doping, Water splitting

Mo 도핑을 이용한 NiCo LDH 나노결정의 산소발생반응 향상

조경원, 유정호^{*,†}

한국교통대학교 공동실험실습관, 충주, 27469

*한국교통대학교 반도체신소재공학과, 충주, 27469

(2024년 6월 4일 접수)

(2024년 6월 15일 심사완료)

(2024년 6월 17일 게재확정)

요약 수소 생산을 위한 물 분해 시스템의 효율성을 높이려면 산소 발생 반응(OER, Oxygen Evolution Reaction)에서 촉매로 인해 발생하는 전기화학 반응의 높은 과전압을 감소시켜야 한다. 그중 전이금속을 포함하는 LDH(Layered Double Hydroxide)와 같은 화합물은 현재 사용되고 있는 백금 등의 귀금속을 대체할 수 있는 촉매 소재로 주목받고 있다. 본 연구에서는 저렴한 금속 다공성 물질인 니켈 폼을 지지체로 사용하였고, 수열합성 공정을 통해 NiCo LDH 나노결정을 합성하였다. 또한, OER 특성을 향상시키기 위해 Mo를 도핑하여 합성한 Mo 도핑된 NiCo LDH 나노결정 시료의 형태, 결정구조, 물분해 특성의 변화를 관찰하였다.

1. 서론

물을 전기분해하여 수소를 생산하는 수전해 기술은 이산화탄소 배출이 없고, 전기에너지에 비해 대량으로 저장에 쉬우므로 태양광, 풍력발전과 같은 다른 재생에너지원과 연계할 수 있고 무엇보다 재생에너지원의 간헐적 특성으로 인해 불규칙적으로 생산되는 에너지를 수

소라는 에너지 캐리어의 형태로 변환하여 장기간, 대량으로 저장, 수송, 이용할 수 있다는 큰 장점이 있다[1-4]. 전기분해는 전기에너지를 이용해서 물을 분해해서 수소에너지를 얻는 방법으로, 환경오염의 원인이 되는 부산물 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, 고분자 전해질막 수전해, 고체산화물 수전해로 구분이 가능하다[5].

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

이론적으로 물 분해를 위해 필요한 전압은 1.23 V이다 [6]. 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 수소에너지의 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].

LDH(Layered Double Hydroxide)는 수산화물 층 사이로 intercalation 층이 삽입되는 구조를 갖고 있는 2D 층상형 소재이다[10]. 음이온 계열의 구성으로 설명되는 LDH는 3가 양이온을 포함하여 나노시트에 전체 양전하를 도입하는 brucite-like 양이온 층으로 구성된다[11]. LDH는 다양한 2가와 3가 금속의 조합으로 유사한 골격 구조를 만들 수 있다는 장점이 있다. 이러한 특성은 동일한 구조 내에서 다양한 화학적 성질을 생성해 낼 수 있고, 촉매 특성을 갖는 전이금속(Ni, Fe, Co)을 골격구조에 포함시킬 수 있다는 점에서 응용성이 높다. 또한 어떤 형태로 존재하는지의 위치와 상관없이 금속수산화물 층에 의해 담지된 고분자와 유기물들은 외부의 물리, 화학, 생물학적 공격에 대해 안정성을 확보할 수 있다

[12].

최근에는 수열합성 공정을 이용하여 대표적인 전이금속 다공성 재료인 니켈폼(Ni foam) 표면에 LDH 구조를 갖는 촉매물질을 성장시키는 연구가 활발히 진행되고 있다[10-12]. 본 연구팀은 이미 니켈폼 표면에 수열합성 과정을 통하여 NiCo LDH 나노결정을 성공적으로 성장시켰고, OER 반응성에 대해 최적의 열처리 온도를 보고한 바 있다[11]. 본 연구에서는 NiCo LDH 나노결정의 산소발생 효율을 증가시키기 위해 Mo를 도핑하였으며, Mo 도핑량 변화에 따른 나노구조 변화 및 산소발생 효과의 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

니켈폼을 이용한 NiCo LDH 수열합성 공정에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. Nickel foam(NF)은 아세트산과 3 M의 염산 용액에서 각각 10분간 초음파 세척을 통해 표면의 산화층을 제거하고, 물과 에탄올로 세척 후 24시간 완전히 건조하였다. Co 용액은 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.05 g을 H_2O 50 ml에 완전히 용해시켜 제조하였다. NiCo LDH 나노결정을 성장시키는 과정에서 Mo를 도핑하고, 최적의 도핑량을 확인하기 위하여 MoCl_5 0.05 g을 H_2O 100 ml에 완전히 용해시켜 Mo 용액을 제조하였다[11]. Co 용액의 양은 고정하고, Mo 이온의 농도는 Table 1과 같이 조절하였으며, 니켈폼과 용액들을 수열합성기에 투입한 후 수열 합성기를 조립하였다. 합성반응을 위해 건조 오븐에 160°C 조건에서 12시간 동안 반응시켰다. 수열 합성 공정이 끝난 후 니켈폼을 증류수와 에탄올로 세척하고 80°C에서 완전히 건조하였다. 합성된 Mo-doped NiCo LDH 나노결정들은 XRD 분석으로 결정상을 확인

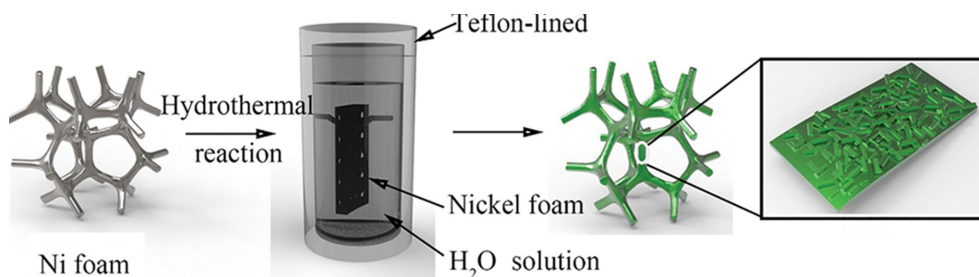


Fig. 1. Schematic diagram of hydrothermal process for Mo-doped NiCo LDH nanocrystals.

Table 1
Mo doping conditions into the NiCo LDH nanocrystals

Sample	Mo-NiCo(1)	Mo-NiCo(2)	Mo-NiCo(3)	Mo-NiCo(4)
H ₂ O (ml)	26.0	25.0	24.0	22.0
Co solution (ml)	3.0	3.0	3.0	3.0
Mo solution (ml)	1.0	2.0	3.0	5.0

하였으며, FE-SEM 및 EDS 분석을 통하여 나노결정의 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[13]. 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 사인파 진폭으로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2에는 Mo 도핑 농도를 변화시키면서 합성한 NiCo LDH(layered double hydroxide) 나노결정 샘플들의 표면형상을 보여주고 있다. Mo 도핑량이 가장 작은 샘플 Mo-NiCo(1)의 경우에는 전형적인 육각 판상구조를 보여주고 있다. 샘플 Mo-NiCo(1)의 경우 나노결정의 크기는 대략 1 μm 미만의 아주 균일한 분포를 보여주었다. Mo

도핑량이 미세하게 증가한 샘플 Mo-NiCo(2)의 경우에는 균일한 크기 분포는 샘플 Mo-NiCo(1)의 경우와 유사했으나, 부분적으로 응집된 형상의 결정들도 관찰되었다. Mo의 도핑량이 높은 샘플 Mo-NiCo(3)과 Mo-NiCo(4)의 경우에는 Mo-NiCo(1)과 Mo-NiCo(2) 샘플에서 관찰되었던 판상구조에서 nanosheets 형태로 결정형상이 변화됨을 확인할 수 있었다. 즉 Mo의 도핑이 균일한 판상구조의 성장을 방해함을 확인할 수 있었다. 샘플 모두 니켈폼의 표면 전체에 넓은 면적으로 균일하고 고밀도로 응집된 Mo-doped NiCo LDH 나노결정 촉매층이 형성되었음을 확인하였다.

Figure 3에는 샘플 Mo-NiCo(3)의 경우에 EDS 분석을 통하여 Mo 도핑이 성공적으로 도핑되었음을 보여주고 있다. EDS 화학조성 분석을 통하여 NiCo LDH 나노결정들의 화학성분들이 검출되었으며, 도핑한 Mo 원소의 도핑결과를 확인할 수 있었다. Mo 도핑량이 다른 Mo-doped NiCo LDH 나노결정 샘플들의 경우, Fig. 3의 결과와 유사한 화학조성을 확인하였으며, Table 1의 Mo 농도가 높을수록 분석된 Mo 검출량이 증가함을 확인하였다.

Figure 4는 합성된 Mo-doped NiCo LDH 나노결정 샘플들의 XRD 결과를 보여주고 있다. 45°, 52° 그리고 76° 부근에서 발생하는 강한 회절 피크는 니켈폼의 회절 피크에 해당한다. Figure 4에서 확인할 수 있듯이 12°, 19°, 23°, 33° 부근에서 발생한 회절 피크는 합성하고자

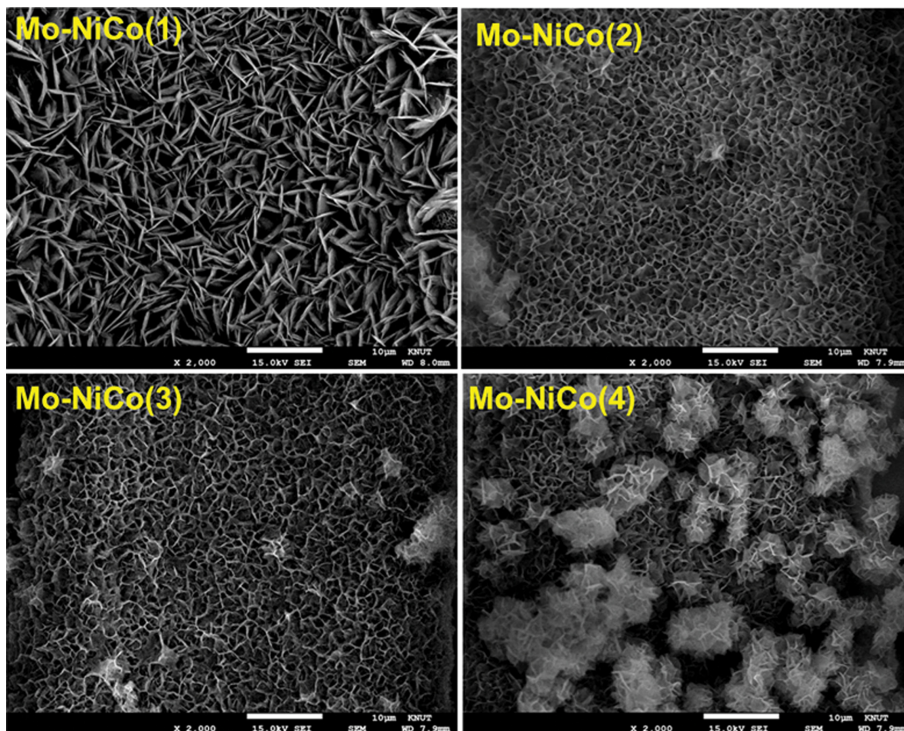


Fig. 2. FE-SEM images of the synthesized Mo-doped NiCo LDH nanocrystal samples.

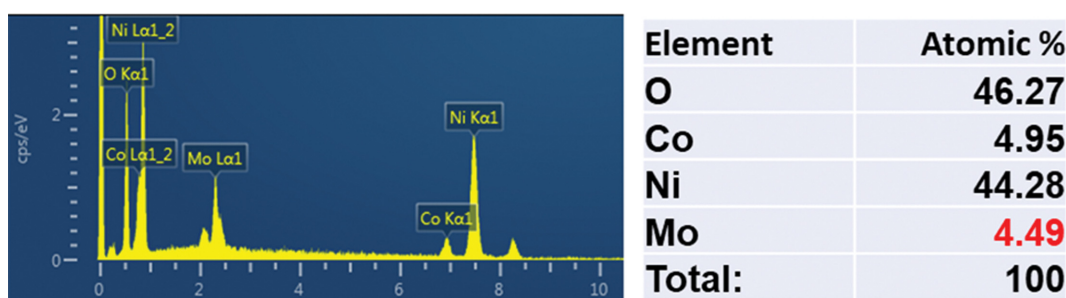


Fig. 3. EDX spectrum and atomic composition of the Mo-NiCo(3) LDH sample.

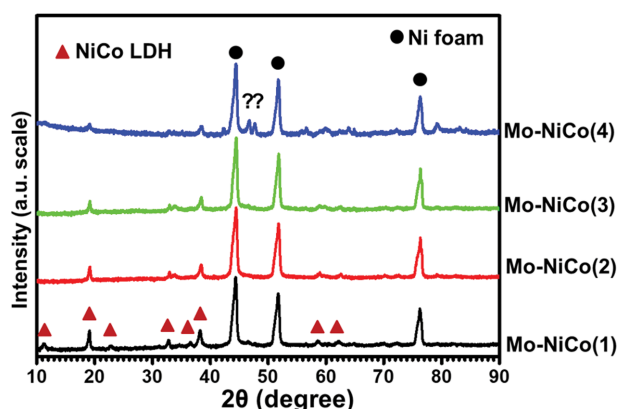


Fig. 4. XRD patterns of the Mo-doped NiCo LDH nanocrystal samples.

하는 NiCo LDH 결정상에 해당한다. Figure 4에서 도핑한 Mo 원소의 양이 증가함에 따라, NiCo LDH 회절피크의 강도가 약해지는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 Mo의 도핑량이 증가하면서 NiCo LDH 판상 결정구조 형성이 방해받아 microsheets 형태로 성장하기 때문으로 사료된다. Mo 원소의 첨가량이 가장 많은 Mo-NiCo(4) 샘플의 경우 결정상이 확인되지 않는 2차 생성물의 형성도 확인된다.

Mo-doped NiCo LDH 나노결정 샘플들의 전기촉매 특성을 평가하기 위하여 3전극 시스템에서 1 M의 KOH 수용액 전해질을 사용하였다. Figure 5는 Mo-doped NiCo LDH 촉매 샘플들의 LSV 측정결과이다. OER(oxygen evolution reaction) 성능을 비교하는 하나의 기준은 10 mA/cm² 및 100 mA/cm²에 도달하기 위해 필요한 전압을 기준으로 하며, 이를 과전압(overpotential, η^{10} and

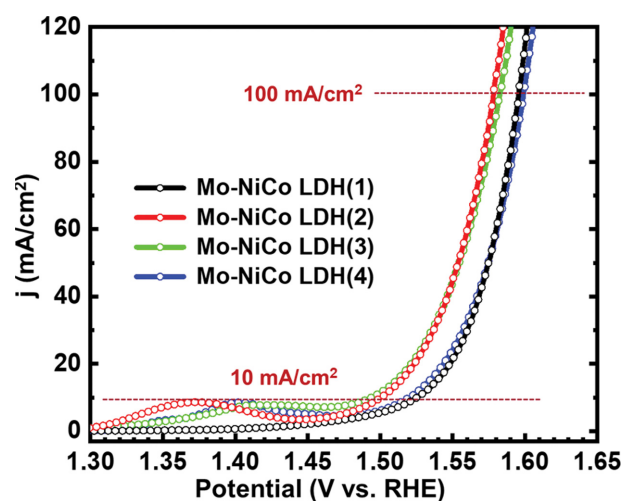


Fig. 5. LSV curves at a scan rate of 0.5 mV/s for electrocatalytic OER properties of the Mo-doped NiCo LDH nanocrystal samples.

η^{100})이라 한다. Figure 5에서 확인할 수 있듯이, Mo의 도핑량이 증가할수록 η^{10} 및 η^{100} 의 값들은 감소하는 것을 확인할 수 있다. Table 2에는 각 샘플들의 η^{10} 및 η^{100} 의 계산된 값을 보여주고 있다. Table 2에서 확인할 수 있듯이, 샘플 Mo-NiCo(2)와 Mo-NiCo(3) 샘플의 경우 가장 낮은 η^{10} 및 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, Mo원소의 도핑이 NiCo LDH 나노결정 촉매의 OER 특성을 향상시키며[14,15], 최적의 도핑량 이상 도핑했을 경우 결

 Table 2
 The calculated η^{10} and η^{100} values of the Mo-doped NiCo LDH nanocrystal samples

Sample	Potential (V) at j 10 mA/cm ²	Potential (V) at j 100 mA/cm ²	Overpotential (η^{10} , mV)	Overpotential (η^{100} , mV)
Mo-NiCo(1)	1.527	1.599	297	369
Mo-NiCo(2)	1.500	1.579	270	349
Mo-NiCo(3)	1.493	1.582	263	352
Mo-NiCo(4)	1.520	1.596	290	366

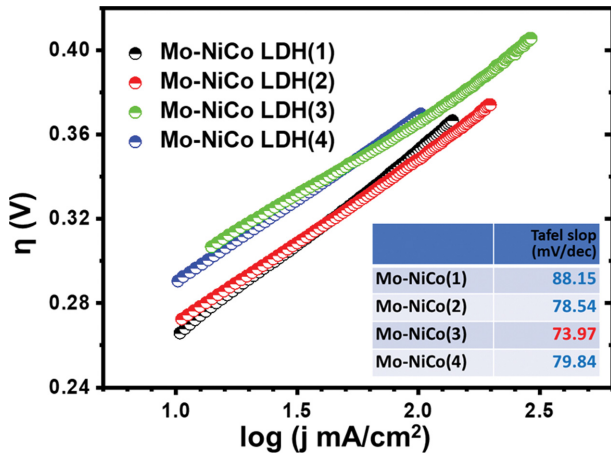


Fig. 6. Tafel slopes derived from the measured LSV curves of the Mo-doped NiCo LDH nanocrystal samples.

정모양이 판상구조에서 microsheets 모양으로 변형되면서 OER 특성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

Mo-doped NiCo LDH 나노결정 샘플들의 Tafel 곡선은 Tafel 방정식[16]을 이용하여, 측정된 LSV 곡선으로부터 도출되었으며, Fig. 6에 나타내었다. Figure 6에서 Mo-NiCo(1) 샘플의 Tafel 기울기는 88.15 mV/dec를 나타내었으며, Mo의 동시도핑량이 증가하면서 Tafel 기울기는 점차 감소하였고, 샘플 Mo-NiCo(3) 샘플의 경우 Tafel 기울기는 73.97 mV/dec로 가장 낮은 값을 보여주었다. 이러한 Tafel 기울기의 변화양상은 η^{10} 및 η^{100} 값의 변화 양상과 유사하며, 일반적으로 전력손실을 줄이기 위하여 낮은 Tafel 기울기가 유리하기 때문에 산업용 전해조에 Mo-doped NiCo LDH 나노결정을 이용한 수전해 촉매를 활용할 잠재력이 높다고 판단된다.

전기촉매와 전해질 사이의 전하이동저항(R_{CT} , charge

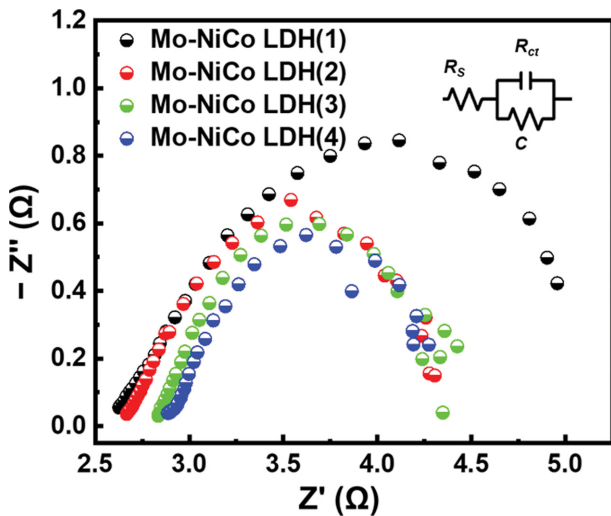


Fig. 7. Nyquist plots of the Mo-doped NiCo LDH nanocrystal samples.

transfer resistance)은 전기화학 임피던스 분광법(EIS, Electrochemical impedance spectroscopy)에 의해 측정된 Nyquist plot($Z'(\Omega)$ vs $-Z''(\Omega)$)의 고주파 영역에서 반원 직경을 이용하여 계산할 수 있으며, 작은 반원 직경을 가지면 일반적으로 낮은 R_{CT} 를 나타낸다. Figure 7에서 확인할 수 있듯이, Mo의 도핑량이 증가할수록 반경이 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 샘플 Mo-NiCo(4)의 경우 가장 낮은 R_{CT} 값을 가짐을 보여준다. 이는 촉매 표면에서 흡착된 반응물로의 전하이동을 촉진하는 반응에 있어서 Mo의 도핑이 중요한 역할을 하는 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 수열합성 공정을 이용하여 대표적인 전이금속 다공성 재료인 Ni foam 표면에 Mo를 도핑한 NiCo LDH 나노결정을 합성하고 수전해 특성 향상을 확인하였다. FE-SEM 및 XRD 분석 결과를 통해, Mo 도핑량이 작은 NiCo LDH 샘플들의 경우에는 대략 1-3 μm 정도의 육각 판상구조의 아주 균일한 형상을 보여주었으나, Mo의 도핑량이 높은 샘플의 경우에는 판상구조에서 microsheets 형태로 결정형상이 변화됨을 확인할 수 있었으며, 이러한 현상은 Mo의 도핑량이 증가하면서 NiCo LDH 판상 결정구조 형성을 방해하기 때문으로 사료된다. Mo 도핑된 NiCo LDH 샘플의 전기촉매 특성을 평가한 결과, Mo의 도핑량이 증가할수록 η^{10} 및 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 73.97 mV/dec로 산업용 전해조에 Mo 도핑된 NiCo LDH 나노결정을 이용한 수전해 촉매를 활용할 잠재력이 높다고 판단된다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(RS-2024-00342443).

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 devel-

- opment 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.-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(3) (2021) 143.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] B. You and Y. Sun, “Innovative strategies for Electrocatalytic water splitting”, *ACS. Chem. Res.* 51 (2018) 1571.