

Synthesis of rGO/CoNi LDH composite and enhancement of oxygen evolution reaction

Dong Hyun You, Tae Kwang An, Yun Seok Jang and Jeong Ho Ryu[†]

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

(Received March 14, 2025)

(Revised March 16, 2025)

(Accepted March 18, 2025)

Abstract In this study, we propose a method to enhance the oxygen evolution reaction (OER) catalytic performance by synthesizing a reduced graphene oxide (rGO) and cobalt-nickel layered double hydroxide (CoNi LDH) composite. While CoNi LDH exhibits high electrochemical activity, its low conductivity limits its catalytic efficiency. To overcome this limitation, rGO, which possesses high conductivity, was incorporated to improve electron transport and enhance the structural stability of the catalyst. The rGO/CoNi LDH composite was synthesized via a hydrothermal method, and its structural and electrochemical properties were analyzed with varying rGO content. FE-SEM and EDS analyses confirmed the uniform dispersion of rGO within the composite structure of CoNi LDH. Electrochemical measurements, including LSV, Tafel analysis, and EIS, demonstrated that the optimal rGO content (10 mL) provided the lowest overpotential and highest electrical conductivity. These findings suggest a new approach for improving OER catalyst performance and contribute to the development of highly efficient electrochemical catalysts.

Key words OER, rGO, CoNi LDH, Water splitting

rGO/CoNi LDH 복합체 합성 및 산소발생반응 향상

유동현, 안태광, 장윤석, 유정호[†]

한국교통대학교 반도체신소재공학과, 충주, 27469

(2025년 3월 14일 접수)

(2025년 3월 16일 심사완료)

(2025년 3월 18일 게재확정)

요약 본 연구에서는 환원된 그래핀 산화물(rGO)과 코발트-니켈 이중 수산화물(CoNi LDH) 복합체를 합성하여 산소 발생 반응(OER)의 촉매 특성을 향상시키는 방법을 제안하였다. CoNi LDH는 높은 전기화학적 활성에도 불구하고 낮은 전도성으로 인해 촉매 성능이 제한된다. 이를 극복하기 위해 높은 전도성을 갖는 rGO를 복합화하여 전자 이동을 개선하고 촉매의 구조적 안정성을 강화하였다. 본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 rGO/CoNi LDH 복합체를 제조하고, 다양한 rGO 첨가량에 따른 구조적 및 전기화학적 특성을 분석하였다. FE-SEM 및 EDS 분석을 통해 rGO가 CoNi LDH 복합체 구조 내에 균일하게 분포함을 확인하였으며, LSV, Tafel 분석 및 EIS 측정을 통해 최적의 rGO 함량(10 mL)이 가장 낮은 과전압과 높은 전기전도성을 제공함을 검증하였다. 본 연구 결과는 OER 촉매 성능 향상을 위한 새로운 전략을 제시하며, 향후 고효율 전기화학 촉매 개발에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

1. 서론

에너지 수요의 증가와 환경 문제에 대한 관심이 높아짐에 따라 친환경적인 에너지 변환 기술이 중요한 연구 분야로 부각되고 있다. 특히, 수전해(water electrolysis)를 이용한 수소 생산 기술은 청정에너지 공급원으로서

큰 잠재력을 지니고 있으며, 그중에서도 산소 발생 반응(OER, oxygen evolution reaction)은 전체 반응의 속도를 결정하는 핵심 과정으로 평가받는다[1]. 그러나 OER은 높은 과전압(overpotential)과 느린 반응 속도로 인해 효율성이 제한되며, 이를 개선하기 위한 고효율 촉매 개발이 필수적이다[2]. 현재까지 OER 촉매로 널리 연구된 재료에는 귀금속 기반 촉매(RuO₂, IrO₂)와 전이금속 기반 촉매(Co, Ni, Fe 등)가 있으며, 귀금속 기반 촉매는 높은 활성도를 보이지만 희소성과 높은 비용으로 인해

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

대체 촉매 개발이 요구된다[3]. 이에 따라, 높은 활성을 보이면서도 경제적인 비귀금속 기반 촉매 개발이 활발히 진행되고 있으며, 그중에서도 전이금속 이중 수산화물(LDH, layered double hydroxide)은 다공성 구조, 높은 표면적, 조성 및 구조의 조정 가능성 등의 장점으로 인해 OER 촉매로 주목받고 있다[4]. 특히, CoNi LDH는 Co와 Ni 사이의 상호작용을 통해 전기화학적 활성이 향상될 수 있어 강력한 OER 촉매 후보로 평가받고 있다[5].

CoNi LDH는 층상 구조를 가지며, 금속 이온(Co^{2+} , Ni^{2+})이 수산화 음이온(OH^-)과 함께 배열되어 있는 특징적인 구조를 갖는다. 이러한 구조는 높은 비표면적을 제공하며, 금속 이온과 반응물 사이의 효과적인 상호작용을 가능하게 한다[6]. 또한, Co와 Ni의 조성을 조절함으로써 전자 구조를 최적화할 수 있으며, 이를 통해 OER의 과전압을 감소시키고 촉매 활성을 증대시킬 수 있다[7]. 그러나 CoNi LDH는 본래 전기전도성이 낮아 촉매의 전체 성능을 극대화하기 위해서는 추가적인 개선이 필요하다. 최근 연구에 따르면, CoNi LDH의 활성 부위를 최대화하기 위해 나노구조화를 진행하거나, 다른 고전도성 물질과 복합화하는 방법이 제안되고 있다[8]. 예를 들어, LDH를 나노시트 형태로 제조하거나, 다양한 도핑 기법을 적용하여 전하 전달 속도를 증가시키는 시도가 이루어지고 있다[9]. 그러나 이러한 방법만으로는 촉매의 장기적인 안정성을 보장하기 어려우며, 추가적인 구조적 보완이 필요하다.

CoNi LDH의 전기화학적 성능을 향상시키기 위해서는 높은 전기전도성과 안정성을 갖춘 재료와의 복합화가 필수적이다. 그중에서도 환원된 그래핀 산화물(rGO, reduced graphene oxide)은 높은 전기전도성, 넓은 표면적, 우수한 화학적 안정성을 보유하고 있어 CoNi LDH와의 시너지 효과를 기대할 수 있다[10]. rGO는 전자 전달 속도를 증가시키고, CoNi LDH의 균일한 분산을 촉진하며, 촉매의 장기 안정성을 개선할 수 있는 장점을 지닌다[11]. 또한, rGO와 CoNi LDH의 결합을 통해 촉매 표면의 전하 이동을 최적화하고, 금속 중심(Co, Ni)의 전자 구조를 조정함으로써 OER 활성도를 극대화할 수 있다[12]. rGO(reduced graphene oxide)는 또한 촉매의 구조적 안정성을 향상시키며, 장기간 사용 시 응집이나 용해

로 인한 성능 저하를 방지하는 역할을 한다[13]. 특히, rGO가 CoNi LDH와의 강한 상호작용을 형성할 경우 촉매의 내구성을 더욱 증가시킬 수 있으며, 이를 통해 전해질 환경에서도 높은 안정성을 유지할 수 있다[14].

본 연구에서는 CoNi LDH와 rGO를 수열합성법을 통해 복합화하여 우수한 OER 촉매를 개발하고자 한다. 수열합성법은 비교적 낮은 온도에서 균일한 나노구조체를 합성할 수 있으며, CoNi LDH와 rGO 간의 강한 상호작용을 유도할 수 있는 장점이 있다[15]. 이를 통해 높은 전도성과 넓은 활성 부위를 가진 CoNi LDH/rGO 복합체를 제조하고, OER 성능을 평가하여 기존 촉매 대비 우수한 성능을 검증하고자 한다. 수열합성법을 활용하면 전구체의 농도, 반응 온도 및 시간 등을 조절하여 CoNi LDH의 결정성을 최적화할 수 있으며, rGO의 균일한 분산을 유도할 수 있다[16,17]. 본 연구는 CoNi LDH와 rGO의 복합화를 통한 OER 촉매의 활성 향상을 체계적으로 분석하고, 향후 고성능 전기화학 촉매 설계에 대한 새로운 전략을 제시하는 데 기여하고자 한다.

2. 실험 방법

니켈폼을 이용한 CoNi LDH 수열합성 공정에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. Nickel foam(NF)은 아세트산과 3.0M의 염산 용액에서 각각 10분간 초음파 세척을 통해 표면의 산화층을 제거하고, 물과 에탄올로 세척 후 24시간 완전히 건조하였다. Co 용액은 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.01 mol 및 urea($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) 0.02 mol을 H_2O 100 mL에 완전히 용해시켜 제조하였다. CoNi LDH 나노결정을 성장시키는 과정에서 rGO를 복합화하고, 최적의 첨가량을 확인하기 위하여 rGO 수용액을 Co 용액에 첨가하였다. Co 용액의 양은 고정하고, rGO 수용액 양을 각각 5, 10, 15 mL로 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°C 에서 완전히 건조하였다. 합성된 rGO/CoNi LDH 복합체 샘플들은 FE-SEM 및 EDS 분

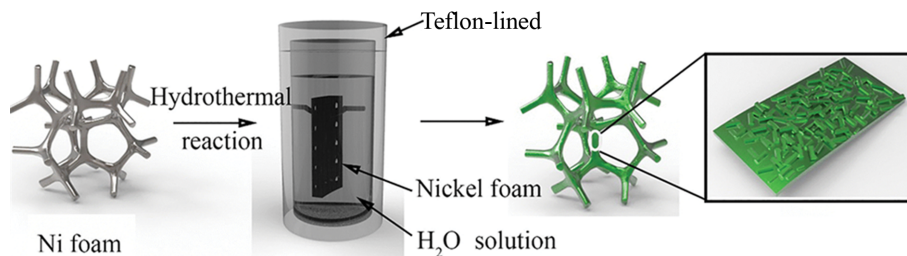


Fig. 1. Schematic diagram of hydrothermal process for rGO/CoNi LDH composites.

석을 통하여 복합체 샘플들의 결정구조, 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 작업 전극으로 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 2.0 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 rGO 첨가량을 변화시키면서 합성한 rGO/CoNi LDH 복합체 샘플들의 표면형상을 보여주고 있다. rGO를 첨가하지 않은 순수한 CoNi LDH 샘플의 경우에는 기존에 보고된 결과와 마찬가지로 전형적인 육각 판상구조를 보여주었다[9]. 그러나, rGO를 첨가하여 제작한 복합체 샘플들은 rGO 첨가량의 증가에 따라 표면에 과도하게 응집된 형태의 표면형상을 보여주었다. 특히, 첨가된 rGO 나노입자들은 CoNi LDH의 층상구조에 rGO가 일부 삽입되면서 분산되어 더 작은 나노판 구조가 형성될 가능성이 있으며, 이러한 다공성이 증가하면서 전해질 접근성이 향상되고, 전기전도성이 증가하면서 전기화학적 성능이 향상될 가능성이 있다. 그러나 rGO의 과도한 첨가로 인해 샘플 표면에 응집현상이 발생하고 이로 인해 다공성이 감소하여 전기화학적 성능이 감소하는 가능성이 예상된다. 이러한 현상은 아래의 전기화학특성 분석 결과에서 확인할 수 있다.

Figure 3에는 rGO를 10 mL 첨가하여 제조한 rGO/CoNi LDH 샘플의 경우에 FE-SEM 및 EDS 분석을 통하여

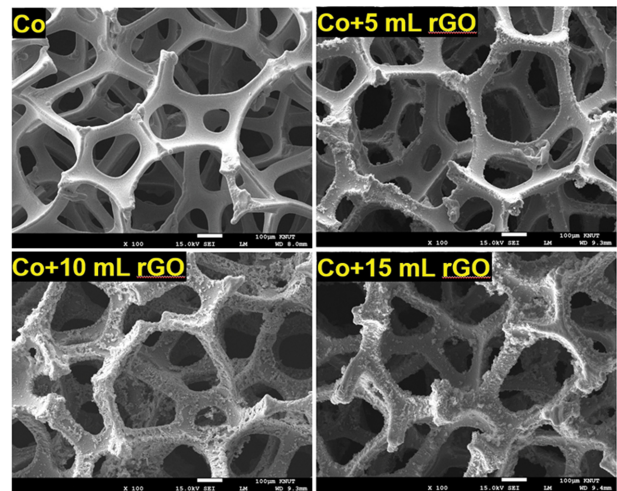


Fig. 2. FE-SEM images of the synthesized rGO/CoNi LDH composite samples.

rGO가 성공적으로 복합화되었음을 보여준다. EDS 화학조성 분석을 통하여 CoNi LDH 나노결정들의 화학성분들이 검출되었으며, 첨가한 rGO 원소들의 분석결과를 확인할 수 있었다. 샘플의 (a) 부분에서 탄소(C) 원소 비율이 49.87%로 높다는 것은 rGO가 상대적으로 많이 포함되었음을 나타내고, (b) 부분에서 탄소(C) 원소 비율이 29.68%로 낮은 것은 상대적으로 rGO 함량이 적거나, CoNi LDH가 더 많이 포함되었음을 나타낸다. 또한 산소(O) 함량이 (b) 부분에서 43.69%로 더 높다는 것은 CoNi LDH의 수산화(hydroxide) 구조가 상대적으로 더 많이 유지된다는 것을 의미한다. 또한, rGO가 증가하면 환원 과정에서 일부 산소가 제거될 수 있으므로 (a) 부분에서는 산소 비율이 감소한 것으로 보이며, 환원된 형태의 rGO가 더욱 많이 포함되었을 가능성이 크다고 판단된다.

rGO/CoNi LDH 복합체 샘플들의 전기촉매 특성을 평가하기 위하여 3전극 시스템에서 1 M의 KOH 수용액 전해질을 사용하였다. Figure 4는 rGO/CoNi LDH 복합체 샘플들의 LSV 측정 결과이다. OER(oxygen evolution reaction) 성능을 비교하는 하나의 기준은 10 mA/cm² 및

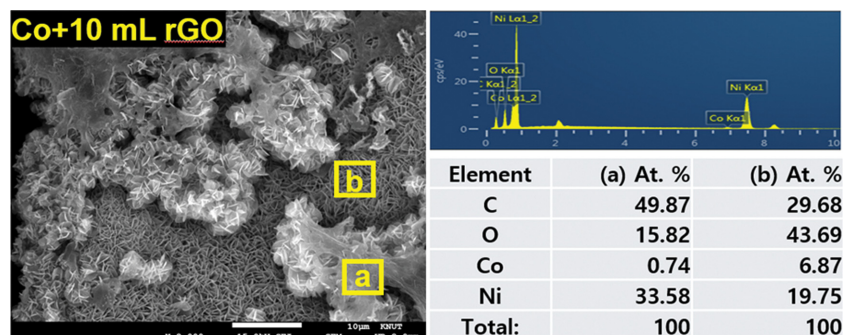


Fig. 3. EDX spectrum and atomic composition of the rGO/CoNi LDH composite sample.

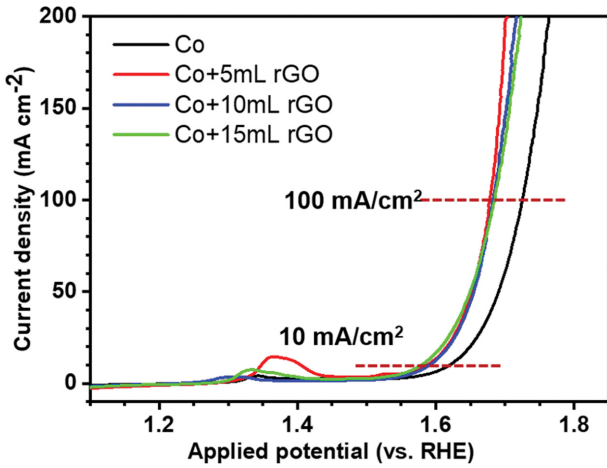


Fig. 4. LSV curves at a scan rate of 0.5 mV/s for electrocatalytic OER properties of the the rGO/CoNi LDH composite samples.

100 mA/cm²에 도달하기 위해 필요한 전압을 기준으로 하며, 이를 과전압(overpotential, η^{10} and η^{100})이라 한다. Figure 4에서 확인할 수 있듯이, rGO가 첨가된 샘플들의 η^{10} 및 η^{100} 의 값들이 순수한 CoNi LDH 샘플에 비해 감소한 것을 확인할 수 있다. rGO의 첨가량이 증가함에 따라 전류 밀도가 증가하는 경향을 보이며, 이는 rGO가 CoNi LDH의 전기화학적 활성화에 긍정적인 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 일반적으로 우수한 전기촉매일수록 낮은 과전압에서 높은 전류 밀도를 보이며, rGO가 증가하면서 적용 전위에서 더 높은 전류가 흐르는 것은 rGO가 전극의 전도성을 향상시키고, 전자 전달을 촉진하기 때문으로 해석 가능하다. 그러나 rGO가 15 mL 이상 첨가될 경우 Fig. 2에서 확인할 수 있듯이, 과량의 rGO 첨가로 인해 샘플 표면에서의 응집(aggregation)이 발생하고, 결과적으로 전극 구조를 방해할 수도 있으며 이에 따른 전기화학특성이 포화되는 현상을 확인할 수 있었다.

rGO/CoNi LDH 복합체 샘플들의 Tafel 곡선은 Tafel 방정식[18]을 이용하여, 측정된 LSV 곡선으로부터 도출되었으며, Fig. 5에 나타내었다. Tafel 분석을 통해 전극 반응의 속도론적 특성을 이해할 수 있으며, 전극의 효율성과 전자 전달 속도를 정량적으로 비교할 수 있다. Figure 5에서 rGO가 첨가되지 않은 순수한 CoNi LDH 샘플의 Tafel 기울기는 101 mV/dec를 나타내었으며, rGO의 첨가량이 증가하면서 Tafel 기울기는 점차 감소하였고, rGO 첨가량이 5 mL 및 10 mL인 경우 Tafel 기울기는 90.4 및 91 mV/dec로 낮은 값을 보여주었다. 이는 rGO가 첨가되면서 전극의 전기전도성이 향상되고 전하 전달이 원활해져 반응속도가 증가되었고, 최적의 전기화학적 반응성이 나타남을 확인할 수 있었다.

전기촉매와 전해질 사이의 전하이동저항(R_{CT} , charge transfer resistance)은 전기화학 임피던스 분광법(EIS, Electrochemical impedance spectroscopy)에 의해 측정

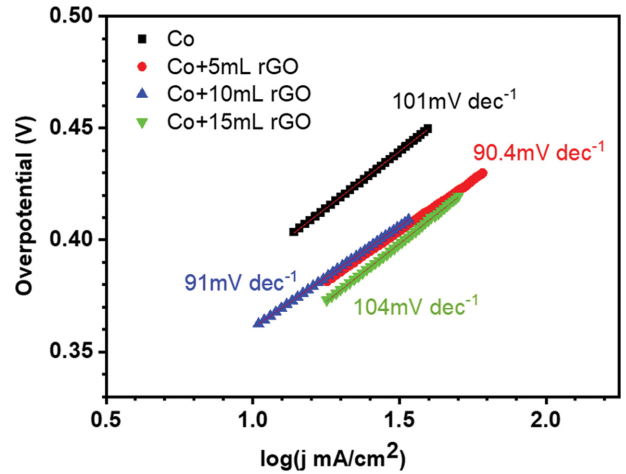


Fig. 5. Tafel slopes derived from the measured LSV curves of the rGO/CoNi LDH composite samples.

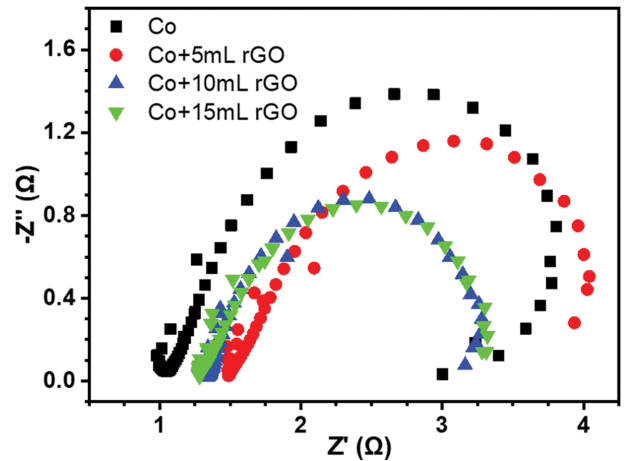


Fig. 6. Nyquist plots of the Mo-doped NiCo LDH nanocrystal samples.

된 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 6은 rGO/CoNi LDH 복합체 샘플들의 전기화학적 임피던스 특성을 보여주고 있으며 이를 통하여 전극의 내부 저항 및 전하 전달 저항 특성을 분석할 수 있다. Figure 6에서 rGO가 첨가되지 않은 순수한 CoNi LDH 샘플의 경우 가장 큰 반원을 보이며, 이는 전자 전도도가 낮아 반응성이 떨어진다는 것을 보여준다. rGO가 첨가된 복합체 샘플의 경우 반원의 크기가 줄어들며 rGO의 첨가가 샘플의 전도성을 증가시키고 이온 확산을 촉진한다고 해석할 수 있다. rGO의 첨가량이 10 mL 및 15 mL인 경우, 반원의 크기가 비슷하였으며, 15 mL 첨가 샘플의 응집효과를 고려했을 때 10 mL 첨가한 복합체 샘플의 전기화학적 특성이 가장 우수하다는 것을 예상할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 rGO/CoNi LDH 복합체의 합성과 그에 따른 산소 발생 반응(OER) 촉매 성능을 분석하였다. 수열합성법을 통해 합성된 rGO/CoNi LDH 복합체는 rGO의 첨가로 인해 향상된 전도성과 구조적 안정성을 나타내었으며, 이를 통해 OER 성능이 크게 개선됨을 확인하였다. 전기화학적 분석 결과, rGO의 최적 첨가량(10 mL)에서 가장 낮은 과전압과 우수한 전하 전달 속도를 보였으며, Tafel 분석에서도 전극 반응 속도가 증가함을 확인할 수 있었으며, 최적량 이상의 과도한 rGO 첨가는 응집 현상을 유발하여 촉매 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있음을 확인하였다. 본 연구는 고효율 OER 촉매 설계를 위한 효과적인 복합화 전략을 제시하며, 차세대 친환경 에너지 변환 시스템에서 활용될 수 있는 촉매 개발의 기초 자료를 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

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

References

- [1] B.L. Salvi and K.A. Subramanian, "Sustainable development of road transportation sector using hydrogen energy system", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51 (2015) 1132.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] M. El-Shafie, "Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review", *Results Eng.* 20 (2023) 101426.
- [5] G. Liu, "Oxygen evolution reaction electrocatalysts for seawater splitting: A review", *J. Electroanal. Chem.* 923 (2022) 116802.
- [6] 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.
- [7] 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. Kor. Cryst. Growth Cryst. Technol.* 33 (2023) 196.
- [8] 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.
- [9] K. Cho and J.H. Ryu, "Enhancement of oxygen evolution reaction of NiCo LDH nanocrystals using Mo doping", *J. Kor. Cryst. Growth Cryst. Technol.* 34 (2024) 92.
- [10] T. Zhan, Y. Zhang, X. Liu, S. Lu and W. Hou, "NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide nano-hybrid as an efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen evolution and reduction reactions", *J. Power Sources* 333 (2016) 53.
- [11] P. Long, M. Qin, B. Zhang, Q. Liu, F. Zhao, Z. Wu, Z. Ni, H. Yu, F. Li, H. Song, Y. Feng and W. Feng, "Nano-flower like CoFe-layered double hydroxide@reduced graphene oxide with efficient oxygen reduction reaction for high-power air-cathode microbial fuel cells", *Carbon* 212 (2023) 118088.
- [12] T. Zhan, X. Liu, S. Lu and W. Hou, "Nitrogen doped NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide mesoporous nanosphere as an effective bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions", *Appl. Catal. B: Environ.* 205 (2017) 551.
- [13] D.H. Youn, Y.B. Park, J.Y. Kim, G. Magesh, Y.J. Jang and J.S. Lee, "One-pot synthesis of NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide composite as an efficient electrocatalyst for electrochemical and photo-electrochemical water oxidation", *J. Power Sources* 294 (2015) 437.
- [14] Y. Wang, C. Jiang, Y. Le, B. Cheng and J. Yu, "Hierarchical honeycomb-like Pt/NiFe-LDH/rGO nanocomposite with excellent formaldehyde decomposition activity", *Chem. Eng. J.* 365 (2019) 378.
- [15] Y. Cao, G. Li and X. Li, "Graphene/layered double hydroxide nanocomposite: properties, synthesis, and applications", *Chem. Eng. J.* 292 (2016) 207.
- [16] X. Long, J.K. Li, S. Xiao, K.Y. Yan, Z.L. Wang, H.N. Chen and S.H. Yang, "A strongly coupled graphene and FeNi double hydroxide hybrid as an excellent electrocatalyst for the oxygen evolution reaction", *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 7584.
- [17] Y. Zhong, Y. Liao, A. Gao, J. Hao, D. Shu, Y. Huang, J. Zhong, C. He and R. Zeng, "Supercapacitive behavior of electrostatic self-assembly reduced graphene oxide/CoAl-layered double hydroxides nanocomposites", *J. Alloys Compd.* 669 (2016) 146.
- [18] B. You and Y. Sun, "Innovative strategies for Electrocatalytic water splitting", *ACS. Chem. Res.* 51 (2018) 1571.