

알칼라인 조건에서의 산소발생반응을 위한 N-doped NiO 촉매

이진구* · 전옥성** · 설용건**·†

*세인트 앤드류 대학 화학과
세인트 앤드류, 파이프, KY16 9ST, 영국

**연세대학교 화공생명공학과

03722 서울특별시 서대문구 연세로50

(2019년 1월 28일 접수, 2019년 4월 26일 수정본 접수, 2019년 4월 28일 채택)

Nitrogen-doped Nickel Oxide Catalysts for Oxygen-Evolution Reactions

Jin Goo Lee*, Ok Sung Jeon** and Yong Gun Shul**·†

*School of Chemistry, University of St Andrews, St Andrews, Fife, KY16 9ST, UK

**Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Yonsei-ro 50, Seodaemun-gu, Seoul, 03722, Korea

(Received 28 January 2019; Received in revised form 26 April 2019; accepted 28 April 2019)

요 약

알칼라인 조건에서의 산소발생 반응(oxygen-evolution reaction: OER)은 다양한 에너지 시스템에 중요한 반응으로 여겨지고 있다. 큰 overpotential을 감소시키기 위해 다양한 촉매들이 개발되고 있으며, 그 중 NiO는 높은 활성도에 대한 가능성으로 인해 연구가 활발하게 진행되고 있다. 촉매의 표면에서 OER에 대한 메커니즘은 정확하게 규명되지는 않았지만, 산화물 촉매에서 Ni 또는 O vacancy와 같은 결함들은 많은 전기화학반응에서 활성점으로 여겨진다. 따라서, 본 연구에서는 nitrogen을 ethylenediamine을 이용하여 NiO의 O위치에 치환하여 Ni vacancy를 형성하고 그로 인해서 OER의 activity와 내구성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 분석해 보았다.

Abstract – Oxygen-evolution reaction (OER) in alkaline media has been considered as a key process for various energy applications. Many types of catalysts have been developed to reduce high overpotential in OER, such as metal alloys, metal oxides, perovskite, or spinel. Nickel oxide (NiO) has high potential to increase OER activity according to volcano plots. The exact mechanisms for OER has not been discovered, but defects such as cation or anion vacancy typically act as an active site for diverse electrochemical reactions. In this study, nitrogen was doped into NiO by using ethylenediamine for formation of Ni vacancy, and the effects of N doping on OER activity and stability was studied.

Key words: Nitrogen doping, Nickel oxide, Oxygen-evolution reaction, Durability

1. 서 론

물 분해를 통한 수소와 산소의 생성 반응은($2\text{H}_2\text{O} + \text{Energy} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) 재생에너지 시스템의 중요한 프로세스로서 여겨지고 있다. 반쪽 반응으로 산소발생 반응(oxygen-evolution reaction: OER)은 알칼라인 조건에서 다음과 같은 반응식을 가진다: $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ ($V_{\text{anode}} = 1.23 \text{ V vs. RHE}$). 이러한 산소발생 반응은 측정 가능한 전류를 생성하기 위해서 큰 overpotential을 가지고, 이로 인해 물 분해 반응의 효율이 약 85%로 제한된다[1]. 이와 같은 이유

로, 많은 연구들이 산소발생 반응의 촉매에 대한 설계, 합성과 분석을 통해 overpotential을 낮추기 위해 진행되어 왔다[2-11].

산소발생 촉매로서 다양한 산화물 기반의 촉매들이 개발되고 발전되어져 왔다. 그 중 IrO_2 또는 RuO_2 는 매우 낮은 overpotential을 보여주고 있지만, 상당히 높은 가격으로 인해 상용화에 걸림돌이 되고 있기 때문에 값싼 first row transition metal들의 산화물 개발이 주로 진행되어 진다. 이러한 산화물 기반의 촉매는 단일 금속 산화물, 금속 수화물, 또는 perovskite/spinel 구조를 가지는 산화 합성물을 포함한다[12-20]. Man과 그 연구자들은 중간 생성 반응의 에너지상태 ($\Delta G^{\circ}_{\text{HOO}^*} - \Delta G^{\circ}_{\text{HO}^*}$) 사이의 차이에 기반한 다양한 금속산화물의 촉매 활성도가 volcano 형태의 관계를 가진다는 하나의 descriptor를 제안하였다[21]. 그 중, NiO는 volcano plot에서 가장 높은 곳에 위치하며, 이것은 NiO가 OER에 대해 낮은 overpotential을 가질 수 있는 잠재력을 지니고 있다는 것을 나타낸다. NiO에 대한 다양한 연구들

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jgl3@st-andrews.ac.uk

‡ 이 논문은 연세대학교 설용건 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이 현재에도 진행되고 있지만, 가장 큰 문제점은 산화와 용해에 의한 낮은 내구성에 있다고 할 수 있다[22].

Nitrogen 도핑은 주로 카본 물질을 기반으로 발전이 되어 왔으며, nitrogen 도핑으로 인한 촉매 활성의 증가와 내구성 향상이 이미 보고된 바가 있다[23-25]. 그러나, nitrogen 도핑이 촉매의 활성과 내구성 향상에 도움이 되는 것이 금속산화물에 적용되어진 사례는 찾아보기 힘든 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 N-doped NiO 촉매를 ethylenediamine을 통한 졸-겔 반응을 이용하여 제작하였고, OER에 대한 촉매 활성도 및 내구성향상에 미치는 영향에 대해 연구를 진행하였다.

2. 실험

N-doped NiO 촉매는 ethylenediamine을 통한 sol-gel 반응으로 제작이 되었다. Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich)를 DI-water (50 ml)에 완전히 녹인 후 nitric acid를 3 mL 더한 후 70 °C에서 30분간 stirring을 진행하였다. Citric acid (Sigma Aldrich)와 ethylene glycol (Sigma Aldrich)를 1:4 (금속에 대비한)로 첨가한 후 70 °C에서 1시간 동안 더 stirring을 하였다. 일정량의 ethylenediamine을 첨가하여, pH를 11로 맞추고 후 서서히 온도를 ~300 °C 부근으로 맞추어 준다. 생성된 분말은 분당 10 °C의 승온 속도를 가지고 900 °C에서 1시간동안 열처리를 하여 최종 N-doped NiO 촉매를 제조하였다.

산소발생 반응에 대한 활성도와 내구성을 측정하기 위해 촉매잉크가 제조되었다. 충분한 전기전도성을 유지하기 위하여 carbon black (VULCAN® XC72R)을 촉매 대비 1:4의 비율로 첨가하여 잉크를 제조하였다. 촉매와 carbon의 혼합물(10 mg)을 에탄올에 분산시킨 후 Nafion (80 µL, 5 wt.%, Sigma Aldrich)을 바인더로서 첨가하여 sonication과 stirring을 반복하여 최종 촉매잉크를 제조하였다. 전기화학반응 측정을 위해 rotating-disk electrode (RDE: 0.196 cm², Pine Instruments)를 사용하였고, 촉매잉크 6 µL를 전극위에 드랍 하여 건조하였다. OER에 대한 전기화학 반응 측정에서 Pt와 Hg/HgO는 각각 counter와 reference 전극으로 사용되었고, 0.1 M KOH (99.99%, Sigma Aldrich)가 전해질로서 사용되었다. 모든 OER반응은 O₂-saturated KOH에서 진행되었으며, potentiostat (Biologic VSP model)을 이용하여 scan rate of 10 mV s⁻¹와 rotation speed 1600 rpm의 조건에서 모든 potential이 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 NiO와 N-doped NiO촉매의 XRD pattern을 보여준다. 두 나노 입자 모두 face-centered cubic (JCPDS 65-2901)구조를 보여주고 있다[26,27]. Crystalline size는 Scherrer 수식에 의해 계산되었으며, 수식은 다음 (1) 같이 나타낼 수 있다.

$$D_p = (0.94 \times \lambda) / (\beta \times \cos\theta) \quad (1)$$

D_p , β , θ , 그리고 λ 는 각각 평균 crystalline size, 반치폭, Bragg 각도와 X-ray wavelength이다. Commercial NiO 나노 입자는 17 nm의 crystalline size를 가지는 반면, N-doped NiO 촉매는 27 nm로서 crystalline size에서 조금 더 큰 수치를 보여주었다. 두 입자 모두 900 °C에서 calcination되었지만, N-doped NiO의 경우 초기에 전구체로부터 합성이 되었고 이로 인해 sinterability 향상에 따른 crystallinity가 향상되었다고 여겨진다. Chawla와 그 연구자들은 tungsten oxide films의 crystallinity가 소량의 N에 의해 증가될 수 있다는 보고를 한 바가 있으며, 이로 미루어 볼 때 N-doping에 의한 NiO의 crystallinity향상을 짐작해 볼 수 있다[28]. 43도 부근의(200) 메인 peak의 위치를 보면, N-doped NiO의 경우 더 높은 각도로 위치가 이동되어 나타나는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 다양한 결함들(예를 들어, vacancies, interstitials, local structure변화 등)에 의해서 crystal의 strain형태에 따라 XRD의 peak 위치를 변화시킨다. N과 O의 이론반경은 각각 1.46Å과 1.38Å로서 O를 N으로 치환하였을 경우 lattice expansion에 의한 tensile strain을 유발할 것이다. 이로 인해 peak는 더 높은 각도로 shift가 되며, 본 XRD결과로부터 N이 성공적으로 O자리에 치환이 되었음을 알 수 있다. 또한, 이로 인해 생성된 oxygen vacancy는 OER반응에서 active site로서 알려져 있어 OER에 대한 촉매활성도의 향상이 기대된다.

Fig. 2는 N-doped NiO 촉매의 SEM와 TEM image를 보여준다. 입자 사이즈는 약 20 nm정도로서 XRD의 crystalline size와 어느 정도 일치함을 알 수 있다. 입자의 형태는 random이며 사이즈는 매우 균일한 분포를 보여주고 있다. Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이 매우 잘 정렬된 crystallinity를 보여주며, (111) plane의 d-spacing값은 0.24 nm로서 NiO와 일치함을 알 수 있다.

Nitrogen의 함량을 추정하기 위하여 TEM을 통한 원소분석을 진행하였고, Fig. 3은 N-doped NiO 촉매의 elemental mapping image

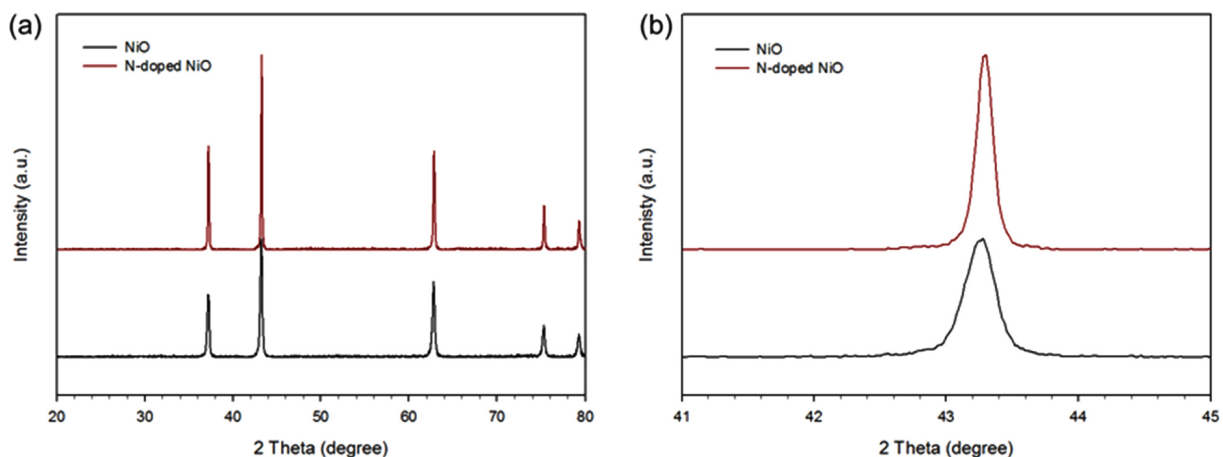


Fig. 1. XRD patterns of NiO and N-doped NiO catalysts calcined at 900 °C for 1 h.

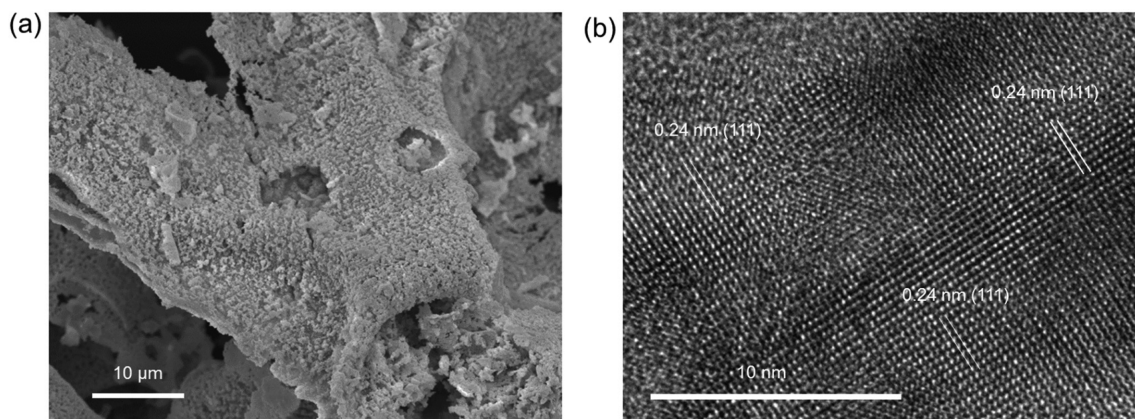


Fig. 2. (a) SEM image and (b) TEM image of the N-doped NiO catalysts calcined at 900 °C for 1 h.

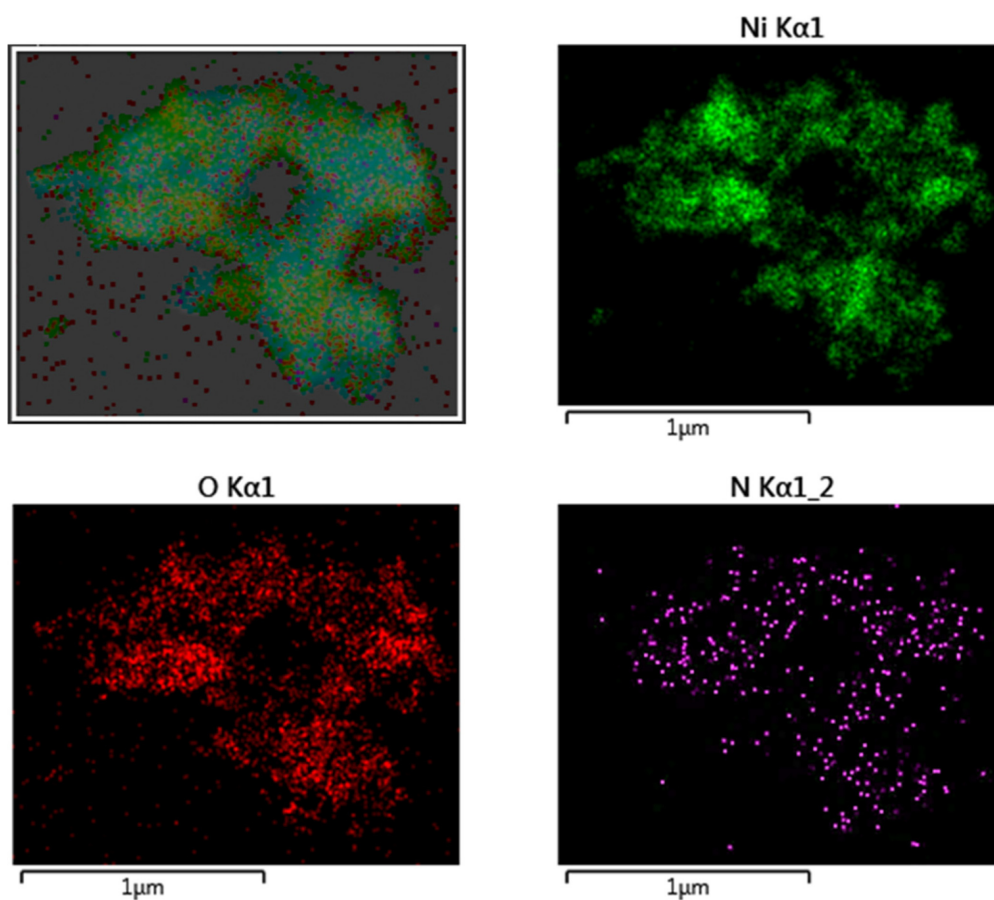


Fig. 3. Elemental mapping images of the N-doped NiO catalysts.

를 보여준다. N contents는 약 5-6 at.%로 나타났고, 입자 전체에 균일한 분포를 가지고 있다. 이미지에서도 볼 수 있듯이 nitrogen이 성공적으로 NiO의 O자리에 치환이 되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 NiO와 N-doped NiO의 N 1s에 대한 XPS spectra를 보여준다. N 1s spectra에서 2가지 형태의 peak가 396.5 eV와 400.1 eV 부근에서 일반적으로 나타난다. 첫번째 peak는 주로 NiO의 lattice에서 atomic N을 나타낸다고 알려져 있으며, 두번째는 O와 결합되어 있는 N 또는 화학 흡착된 $\gamma\text{-N}_2$ 를 나타낸다고 알려져 있다[29,30]. 본 결과에서는 두번째에 해당하는 peak는 관찰할 수가 없었으며, 오

직 396~397 eV부근의 atomic N만이 관찰되었다. 이로 미루어 볼 때, N이 NiO의 lattice에 치환되어 위치하고 있다고 할 수 있다. XPS의 결과에서부터 정량을 하였을 때 약 6 at.%로서 EDX에 의해 분석한 5~6 at.%와 일치하는 결과를 얻은 것으로 보아 본 실험에서 N은 약 6 at.%가 NiO에 치환되었다고 할 수 있다.

Fig. 5는 NiO와 N-doped NiO 촉매의 OER activity와 stability를 비교한 그래프를 보여준다. 초기의 OER activity는 N-doped NiO 촉매가 1.7 V에서 약 0.8 mA cm⁻²로 NiO촉매의 0.4 mA cm⁻²보다 2배 정도 더 높은 성능을 보여준다. 이러한 높은 성능은 N doping에 의

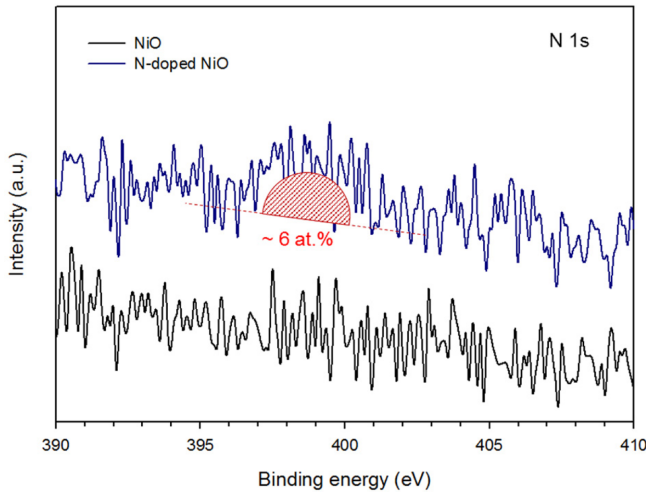


Fig. 4. N 1s XPS spectra of N-doped NiO nano-particles.

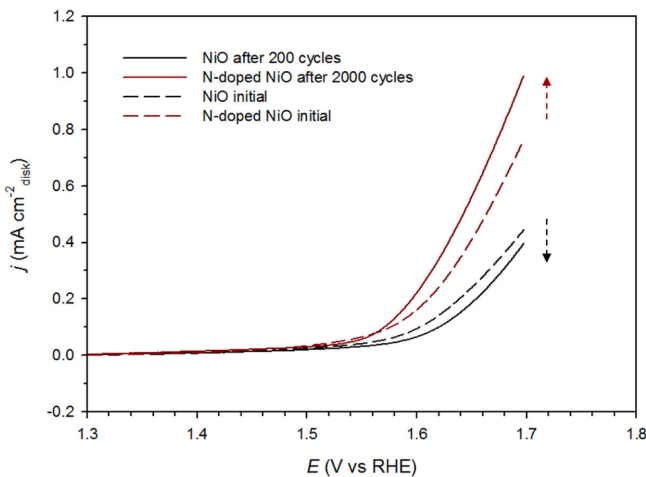


Fig. 5. Comparison of OER activity and stability between NiO and N-doped NiO catalysts.

한 Ni vacancy의 증가에 의한 것으로 사료된다. 특히 내구성 측면에서 NiO 촉매는 단지 200 cycle 동안 activity의 감소를 보여주는 반면, N-doped NiO는 2000 cycle이 지나는 동안 점점 OER에 대한 activity가 증가하여 1.7 V에서 약 1 mA cm^{-2} 의 성능을 보여주었다. N-doping에 의한 이러한 내구성 증가에 대한 이유는 정확하게 설명하기 힘들지만, 표면을 감싸고 있던 N species가 cycling 동안 감소하면서 OER에 대한 활성도가 큰 표면들이 점점 드러나 이러한 내구성 증가를 보여주었다고 예측된다. 이것을 확인하기 위해서는 추가적인 분석이 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 OER의 촉매 활성도와 내구성의 향상을 위해 N-doped NiO를 제조하여 NiO와 비교하였다. N 함량은 약 6 at.% ethylenediamine을 이용한 sol-gel법에 의해 성공적으로 NiO에 도입되었다. Oxygen ion 중 일부가 nitrogen ion으로 치환되면서 OER의 성능 및 내구성에서 크게 향상됨을 보였다. 이것은 N-doping에 의한 Ni의 vacancy에 증가에 기인되는 것으로 추정된다. OER에 대한 성

능향상과 내구성향상에 대한 세부적인 이유에 대해서는 추가적인 실험과 계산과학의 연계가 필요하고 사료된다.

감 사

이 논문은 설용건 교수님 정년 기념호를 위해 작성되었습니다.

References

- Doyle, R. L. and Lyons, M. E. G., Chapter 2 The Oxygen Evolution Reaction: Mechanistic Concepts and Catalyst Design, Springer International Publishing Switzerland 2016, DOI 10.1007/978-3-319-29641-8_2
- Koper, M. T. M. J., "Thermodynamic Theory of Multi-electron Transfer Reactions: Implications for Electrocatalysis," *Electroanal. Chem.*, **660**, 254(2011).
- Suntivich, J., May, K. J., Gasteiger, H. A., Goodenough, J. B. and Shao-Horn, Y., "A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles," *Science*, **334**, 1383(2011).
- Yagi, S., Yamada, I., Tsukasaki, H., Seno, A., Murakami, M., Fujii, H., Chen, H., Umezawa, N., Abe, H., Nishiyama, N. and Mori, S., "Covalency-reinforced Oxygen Evolution Reaction Catalyst," *Nat. Commun.*, **6**, 8249(2015).
- Chen, C.-F., King, G., Dickerson, R. M., Papin, P. A., Gupta, S., Kellogg, W. R. and Wu, G., "Oxygen-deficient BaTiO_{3-x} Perovskite Oxides as an Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalyst," *Nano. Energy.*, **13**, 423(2015).
- Risch, M., Grimaud, A., May, K. J., Stoerzinger, K. A., Chen, T. J., Mansour, A. N. and Shao-Horn, Y., "Structural Changes of Cobalt-Based Perovskites upon Water Oxidation Investigated by EXAFS," *J. Phys. Chem. C* **117**, 8628(2013).
- Bockris, J. O. M. and Otagawa, T. J., "The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites," *Electrochem. Soc.*, **131**, 290 (1984).
- May, K. J., Carlton, C. E., Stoerzinger, K. A., Risch, M., Suntivich, J., Lee, Y.-L., Grimaud, A. and Shao-Horn, Y. J., "Influence of Oxygen Evolution during Water Oxidation on the Surface of Perovskite Oxide Catalysts," *Phys. Chem. Lett.*, **3**, 3264(2012).
- Carbonio, R. E., Fierro, C., Tryk, D., Scherson, D. and Yeager, E. J., "Perovskite-type oxides: Oxygen electrocatalysis and Bulk Structure," *Power Sources*, **22**, 387(1988).
- Grimaud, A., May, K. J., Carlton, C. E., Lee, Y.-L., Risch, M., Hong, W. T., Zhou, J. and Shao-Horn, Y., "Double Perovskites as a Family of Highly Active Catalysts for Oxygen Evolution in Alkaline Solution," *Nat. Commun.*, **4**, 2439(2013).
- Grimaud, A., Carlton, C. E., Risch, M., Hong, W. T., May, K. J. and Shao-Horn, Y. J., "Oxygen Evolution Activity and Stability of $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$, $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{CoO}_9$, and $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$: The Influence of Transition Metal Coordination," *Phys. Chem. C*, **117**, 25926(2013).
- Cheng, Y. and Jiang, S. P., "Advances in Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction of Water Electrolysis-from Metal Oxides to Carbon Nanotubes," *Progress in Natural Science: Materials International* **25**, 545-553(2015).
- Favaro, M., Valero-Vidal, C., Eichhorn, J., Toma, F. M., Ross, P. N., Yano, J. Liu Z. and Crumlin, E. J., "Elucidating the Alkaline

- Oxygen Evolution Reaction Mechanism on Platinum,” *J. Mater. Chem. A*, **5**, 11634(2017).
14. Andersen, N. I., Serov, A. and Atanassov, P., “Metal Oxides/CNT Nano-composite Catalysts for Oxygen Reduction/oxygen Evolution in Alkaline Media,” *Applied Catalysis B: Environmental*, **163**, 623-627(2015).
 15. Jiang, N., You, B., Sheng, M. and Sun, Y., “Electrodeposited Cobalt-phosphorous-derived Films as Competent Bifunctional Catalysts for Overall Water Splitting,” *Angew. Chem.*, **127**, 6349-6352(2015).
 16. Chang, J., Xiao, Y., Xiao, M., Ge, J., Liu, C. and Xing, W., “Surface Oxidized Cobalt-Phosphide Nanorods As an Advanced Oxygen Evolution Catalyst in Alkaline Solution,” *ACS Catal.*, **5**, 6874-6878(2015).
 17. Zhu, Y., Zhou, W., Chen, Z.-G., Chen, Y., Su, C., Tadó, M. O. and Shao, Z., “ $\text{SrNb}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ Perovskite as a Next-Generation Electrocatalyst for Oxygen Evolution in Alkaline Solution,” *Angew. Chem.*, **127**, 3969-3973(2015).
 18. Osgood, H., Devaguptapu, S. V., Xu, H., Cho, J. and Wu, G., “Transition Metal (Fe, Co, Ni, and Mn) Oxides for Oxygen Reduction and Evolution Bifunctional Catalysts in Alkaline Media,” *Nano Today*, **11**, 601-625 (2016).
 19. Cao, R., Lee, J.-S., Liu, M. and Cho, J., “Recent Progress in Non-Precious Catalysts for Metal-Air Batteries,” *Adv. Energ. Mater.*, **2**, 816-829(2012).
 20. Wang, L., Zhao, X., Lu, Y., Xu, M., Zhang, D., Ruoff, R. S., Stevenson, K. J. and Goodenough, J. B., “ CoMn_2O_4 Spinel Nanoparticles Grown on Graphene as Bifunctional Catalyst for Lithium-Air Batteries,” *Electrochem. Soc.*, **158**, A1379-A1382(2011).
 21. Man, I. C., Su, H.-Y., Calle-Vallejo, F., Hansen, H. A., Martínez, J. I., Inoglu, N. G., Kitchin, J., Jaramillo, T. F., Nørskov, J. K. and Rossmeisl, J., “Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces,” *ChemCatChem* **3**, 1159-1165(2011).
 22. Schulze, M. and Gülzow, E., “Degradation of Nickel Anodes in Alkaline Fuel Cells,” *Journal of Power Sources*, **127**, 252-263(2004).
 23. Chung, H. T., Won, J. H. and Zelenay, P., “Active and Stable Carbon Nanotube/nanoparticle Composite Electrocatalyst for Oxygen Reduction,” *Nature Communications*, **4**, 1922(2013).
 24. Jiang, J., Liu, Q., Zeng, C. and Ai, L., “Cobalt/molybdenum Carbide@N-doped Carbon as a Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions,” *J. Mater. Chem. A*, **5**, 16929(2017).
 25. Liu, X. and Dai, L., “Carbon-based Metal-free Catalysts,” *Nature Reviews Materials*, **1**, 16064(2016).
 26. Hu, J., Zhu, K., Chen, L., Yang, H., Li, Z., Suchopar, A. and Richards, R., “Preparation and Surface Activity of Single-Crystalline NiO(111) Nanosheets with Hexagonal Holes: A Semiconductor Nanospanner,” *Adv. Mater.*, **20**, 267(2008).
 27. Lin, F., Gillaspie, D. T., Dillon, A. C., Richards, R. M. and Engtrakul, C., “Nitrogen-doped Nickel Oxide Thin Films for Enhanced Electrochromic Applications,” *Thin Solid Films*, **527**, 26-30(2013).
 28. Chawla, A. K., Singhal, S., Gupta, H. O. and Chandra, R., “Influence of Nitrogen Doping on the Sputter-deposited WO_3 Films,” *Thin Solid Films*, **518**, 1430(2009).
 29. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y., “Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides,” *Science* **293**, 269(2001).
 30. Soriano, L., Gutiérrez, A., Preda, I., Palacín, S., Sanz, J. M., Abbate, M., Trigo, J. F., Vollmer, A. and Bressler, P. R., “Nitrogen-vacancy center in Diamond: Model of the Electronic Structure and Associated Dynamics,” *Phys. Rev. B*, **74** (2006).