



요소 산화반응을 위한 NiFe₂O₄ 나노파티클 촉매 합성 및 특성 분석

윤기용^a, 이경복^{a,b}, 김도형^{a,b}, 노희윤^{a,b}, 최승목^a, 이지훈^a, 정재훈^a, 양주찬^{a,*}

^a한국재료연구원 그린수소재료연구실, ^b부산대학교 재료공학부

Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ nanoparticle electrocatalyst for urea and water oxidation

Ki-Yong Yoon^a, Kyung-Bok Lee^{a,b}, Dohyung Kim^{a,b}, Hee Yoon Roh^{a,b}, Sung Mook Choi^a, Ji-hoon Lee^a, Jaehoon Jeong^a, Juchan Yang^{a,*}

^aDepartment of Hydrogen Energy Materials, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon 51508, Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received 23 June, 2023 ; revised 21 August, 2023 ; accepted 22 August, 2023)

Abstract

Urea oxidation reaction (UOR) via electrochemical oxidation process can replace oxygen evolution reaction (OER) for green hydrogen production since UOR has lower thermodynamic potential (0.37 V_{RHE}) than that of OER (1.23 V_{RHE}). However, in the case of UOR, 6 electrons are required for the entire UOR. For this reason, the reaction rate is slower than OER, which requires 4 electrons. In addition, it is an important challenge to develop catalysts in which both oxidation reactions (UOR and OER) are active since the active sites of OER and UOR are opposite to each other. We prove that among the NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by the hydrothermal method at various synthesis temperatures, NiFe₂O₄ nanoparticle with properly controlled particle size and crystallinity can actively operate OER and UOR at the same time.

Keywords : Nanoparticle; Hydrothermal method; Oxygen evolution reaction; Urea oxidation; Hydrogen production.

1. 서 론

요소(Urea)는 포유류의 대사산물에 포함되어 산업 및 농업 분야에서 중요한 질소 공급원으로 다양하게 사용되고 있다. 그러나 필요한 공급량에 비해 상대적으로 많은 양의 요소 방출로 산성비, 대기오염과 같은 심각한 환경문제가 야기되고 있다. 따라서 과잉 공급되는 요소들을 제거하는 것

은 이러한 문제를 해결하기 위해 매우 중요한 부분이다. 요소를 제거하는 다양한 방법들 중에, 전기화학적 요소산화반응(UOR, Urea Oxidation Reaction)은 간단하며 효율적인 방법으로 수십 년간 연구자들에게 많은 관심을 받아왔다. 전기화학적 UOR의 또 다른 장점은 최근 주목받고 있는 그린수소 생산방식인 수전해 시스템보다 고효율의 수소생산을 기대할 수 있다는 점이다. 그 이유는 수전해의 경우 물의 산화반응과 환원반응을 통해 물을 분해하여 수소생산이 이루어지게 되는데 이론적으로 물의 산화반응인 산소발생반

*Corresponding Author : Juchan Yang
Korea Institute of Materials Science
Tel: +82-55-280-3472 ; Fax: +82-55-280-3645
E-mail: jcyang@kims.re.kr

응 (OER, Oxygen Evolution Reaction)에 필요한 열역학적 평형 전위는 $1.23 V_{RHE}$ (vs. RHE, Reversible hydrogen electrode)이다. 그러나, UOR에 필요한 이론적인 열역학적 평형 전위는 $0.37 V_{RHE}$ 로 물의 산화반응보다 훨씬 적은 전위를 필요로 하므로 전기화학적 수소생산에 있어 물의 산화반응보다 유리하다. 그러나 요소 산화반응은 전자 6개가 필요하여 전자 4개가 사용되는 물의 산화반응에 비해 더 많은 전자가 산화반응에 필요하므로 이에 비해 훨씬 더 느린 촉매 활성이 발생한다는 문제가 있다. 따라서 효율적인 UOR을 위해서는 이러한 느린 촉매 활성을 향상시킬 수 있는 고성능의 촉매개발이 필수적이다.

이러한 UOR에 사용되어온 촉매 중 OER 촉매와 비슷하게 백금(Pt), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 기반의 귀금속 촉매가 UOR의 높은 촉매활성을 나타내고 있다[1,2]. 최근에는 촉매의 가격을 낮추기 위해 상대적으로 저렴한 비귀금속 기반 촉매들의 개발이 집중적으로 연구되고 있다. 다양한 비귀금속 촉매들 중 니켈(Ni)을 기반으로 한 Ni-based oxides[3,4], Ni-based metals[5], Ni-based compounds[6,7] 및 Ni-based 이원계이상의 compound 촉매[8,9]들이 우수한 UOR 성능을 보여주고 있다. 그 이유는 OER에서 Ni은 필연적으로 전기화학적 산화반응에 의해 Ni^{2+} (즉, NiO)가 Ni^{3+} (즉, NiOOH)로 변화되며, 이러한 Ni^{3+} 는 OER에 대한 직접적인 활성점이 된다[10,11]. UOR의 반응 매커니즘을 보면 $*CO(NH \cdot NH_2) \rightarrow *CO(NH \cdot NH) \rightarrow *CO(NH \cdot N) \rightarrow *CO(N_2) \rightarrow *CO$ 의 순서로 산화 반응이 일어나게 되는데 이 과정에서 $*CON$, $*CO-NH$ 및 $*COO$ 형태의 중간체들이 발생하게 된다. 특히, UOR의 전체반응 속도 결정 단계 (Rate Determining Step, RDS)는 $*COO$ 가 전해질 안에서 CO_3^{2-} 를 형성하는 단계라고 알려져 있다. 그러나 OER에서 활성점인 Ni^{3+} 는 UOR에서 $*COO$ 중간체와 강한 결합을 형성하기 때문에 전체적으로 UOR을 향상 시키지 못하는 문제를 일으킨다[12]. 그러나 다행히도, UOR은 Ni^{2+} 가 Ni^{3+} 로 산화되는 전위보다 먼저 발생되기 때문에 Ni기반의 촉매들이 Ni^{2+} 를 유지하면서 반응이 진행될 수 있다. 이러한 이유로 Ni기반의 촉매들이 UOR촉매로써 다양하게 연구되고 있다. 하지만, Ni 기반의 촉매의 다른 활성점은 UOR을 이용한 수소생산의 관점에서는 또 다른 문제점이 될 수 있다. 물분해를 통한 전기화학적 수소생산에는 수백

$mA \cdot cm^{-2}$ 의 충분히 높은 단위면적당 전류밀도가 필요하게 되는데, 이를 위해서는 UOR과 OER이 동시에 이루어지게 된다. 비록 UOR만으로도 수백 $mA \cdot cm^{-2}$ 스케일의 전류밀도를 생성할 수 있다 하더라도 에탄올, 메탄올의 산화반응처럼 요소가 지속적으로 전해질안에서 소모되어지기 때문에 이만큼 OER 또한 증가하게 된다. 따라서 각 반응들의 활성점이 적절하게 존재해야 동시에 활발히 일어날 수 있으며 이러한 촉매의 활성점 제어는 UOR을 통한 대량수소생산에 매우 중요한 과제 중 하나이다.

본 연구에서는 Ni기반의 spinel 구조를 가지는 $NiFe_2O_4$ (이하 NFO)의 이원계 금속산화물을 사용하여 UOR과 OER의 거동을 관찰하였다. 두 반응 모두 동시에 활발하게 발생할 수 있는 최적의 조건을 찾기 위해, 수열 합성법을 통해 NFO 나노파티클 합성온도를 제어하였다. 합성된 NFO 촉매의 구조적, 물리화학적 특성과 전기화학적 특성을 평가하여 적용 가능성을 확인하였다.

2. 실험방법

NFO 나노파티클 합성을 위해 수열 합성법을 이용하였다. 100 mM $Fe(NO_3)_3$, 100 mM $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 500 mM urea, 그리고 100 mM cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)을 증류수(Milli-Q, Merck, $18.2 M\Omega \cdot cm$) 500 mL에 넣고, 40 °C의 일정한 온도 하에 12 시간 동안 교반하였다. 얻어진 합성용액을 알루미늄 도가니에 담은 후 300 °C부터 500 °C까지 온도별로 3시간 동안 열처리를 하여 결정성이 다른 NFO 나노파티클을 최종적으로 얻었다. 얻어진 촉매는 온도별로 NFO300, NFO400 그리고 NFO500으로 명명하였다. 합성된 NFO 나노파티클의 입자크기 및 형태는 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, JEOL-7001F)를 이용하여 확인하였다. 결정성 분석은 X-선 회절법(X-ray diffractometer, XRD, Empyrean, PANalytical B.V)으로 분석을 진행하였으며, 분석 조건은 Cu 타겟을 이용하여 40 kV, 30 mA로 20-80도 (2θ)에서 2° min^{-1} 의 스캔 속도로 측정하였다. 또한, 물질의 표면화학 특성은 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo Scientific, K-alpha)을 통해 분석하였다. 합성된 촉매의 전기화학적 특성 분석

을 위해 3 전극 셀을 구성하였으며, Hg/HgO(1 M KOH) 전극을 기준 전극으로, graphite rod를 상대전극으로 사용하였다. 작업 전극은 CCS (Catalyst Coated Substrate)법으로 제작하였다. 합성된 NFO 나노파티클 500 mg을 탈이온수(Deionized water) 300 mg, 바인더(PTFE 60 wt.%, Polytetrafluoroethylene) 92 mg와 혼합하여, 공자전믹서(Thinky mixer, Nano Technology, ARV-310)를 통해 잘 분산시켰다. 얻어진 슬러리를 니켈 폼(Nickel foam, Alantum, pore size: 450 μm) 위에 도포한 후 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100 kg/cm^2 의 압력으로 10분 동안 핫프레싱 공정을 진행하였다. 제작된 전극의 촉매 로딩량은 25 mg/cm^2 이다. 전기화학적 활성 평가로는, 순환 전압-전류법(Cyclic Voltammetry, CV)과 선형 주사 전압-전류법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)의 테스트를 진행하였다. OER성능평가를 위해 사용된 전해질은 1 M KOH이며, UOR평가에 사용된 전해질은 1 M KOH에 0.33 M 요소를 혼합하여 적용하였다. 전기화학적 활성 평가는 85%의 iR 보정을 실행하였다. 촉매/전극의 안정성 테스트를 위해 충분한 반응이 일어날 수 있는 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 일정한 전류밀도에서 전압의 변화를 확인하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 300 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$, 500 $^{\circ}\text{C}$ 로 3시간 동안 열처리하여 합성된 NFO 나노파티클의 형태를 SEM을 통해 관찰한 결과이다. 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 합성된 NFO300 나노파티클의 평균 직경은 10-20 nm이

고 (Fig. 1(a)), NFO400 나노파티클의 평균 직경은 50-70 nm로 형성되어지는 것으로 관찰되었다 (Fig. 1(b)). 가장 높은 온도에서 합성된 NFO500 나노파티클의 평균 직경은 70-100 nm로 가장 큰 입자 크기를 보였다 (Fig. 1(c)). 합성온도가 증가할수록 평균 직경은 점차적으로 증가되는 것은 온도 상승에 따른 결정립 조대화(Coarsening)가 이루어져 NFO의 나노파티클들의 평균 직경이 커졌기 때문이다. 이러한 근거는 NFO500에서 뚜렷하게 관찰될 수 있는데, NFO300과 NFO400의 경우 나노파티클의 형태가 뚜렷하지만, NFO500의 경우 결정립 조대화에 의해 나노파티클이 서로 합쳐져 뚜렷한 나노파티클 모양의 형태를 가지지 않는 것을 확인할 수 있다.

합성온도에 따른 NFO 결정 변화를 알아보기 위해 XRD분석을 진행하였고, 패턴 결과를 Fig. 2a에서 나타냈다. NFO300, NFO400, 그리고 NFO500의 XRD 패턴에서 30.4 $^{\circ}$, 35.8 $^{\circ}$, 37.3 $^{\circ}$, 43.4 $^{\circ}$, 54.0 $^{\circ}$, 57.5 $^{\circ}$ 그리고 63.1 $^{\circ}$ 의 피크에서 spinel 구조의 NFO 결정을 형성하는 각각의 (220), (311), (222), (400), (422), (511) 그리고 (440)면을 확인하였다. 부분적으로 33.2 $^{\circ}$ 에서 (104)면을 가지는 Fe_2O_3 가 생성되었음을 보이는데, 미량의 Fe_2O_3 가 형성되는 것은 one-step의 대량 합성을 위한 제조 방법이 일반적인 수열 합성의 조건보다 합성 분위기가 급격하게 변하기 때문에 생성되는 것으로 사료 된다. 일반적인 수열 합성의 경우 autoclave를 통해 용액의 증발 없이 제어된 환경에서 합성될 수 있다는 장점이 있지만, solvent 및 다량의 불순물들을 제거해야 하는 추가공정이 필요하고 대량 합성을 위해 용량을 늘릴 시 고압에 의한 폭발

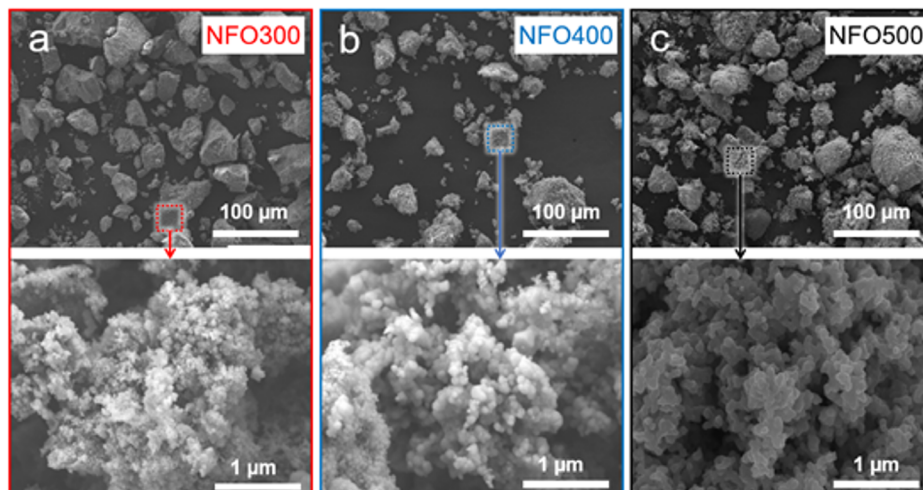


Fig. 1. Low-magnification scanning electron microscopy (SEM) images of (a) NFO300, (b) NFO400 and (c) NFO500. High-magnification scanning electron microscopy (SEM) images are indicated by arrows.

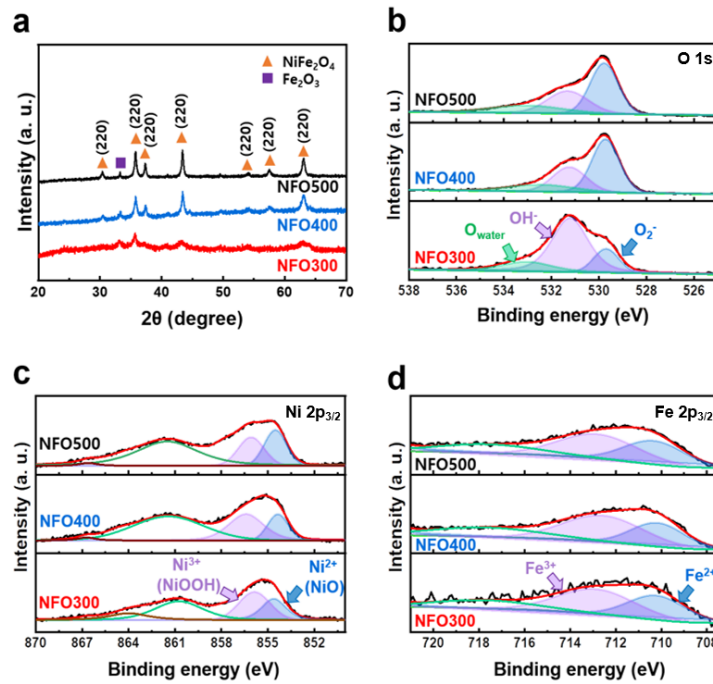


Fig. 2. (a) XRD patterns of NFO300 (red), NFO400 (Blue) and NFO500 (Black). XPS spectra of NFO300, NFO400 and NFO500. (b) O 1s, (c) Ni $2p_{3/2}$ and (d) Fe $2p_{3/2}$ spectra.

위험성을 가지고 있다. 본 연구에서 개발된 one-step 합성법은 상압에서 solvent를 증발시킴과 동시에 불순물도 태워주는 방식으로 안정적으로 수십에서 수백그램(g)의 촉매를 한 번에 대량 생산할 수 있다는 장점이 있다. 비록 미량의 Fe_2O_3 가 합성된 촉매들에 존재를 하지만 OER과 UOR에 크게 영향을 끼치지 않는 것을 확인하였으며 이 내용은 Fig. 3에서 자세히 설명하도록 하겠다. 다양한 온도에서 합성된 NFO 나노파티클 모두 spinel 구조를 이루고 있으나 결정성에서 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다. 온도가 증가할수록 spinel 구조를 이루는 다양한 peaks의 intensity가 커지는 것을 확인하였고 이것은 Fig. 1에서 설명한 온도가 증가할수록 결정립 조대화가 이루어져 결정성이 커지며 NFO 나노파티클의 사이즈가 커지는 결과와 일치하는 것을 확인하였다. 합성된 촉매의 표면 및 결합특성 분석을 위해 XPS를 측정된 결과, O 1s high resolution spectra에서 온도가 낮은 NFO 일수록 OH가 증가하는 것을 확인하였다 (Fig. 2(b)). 낮은 온도에서 합성된 NFO의 표면일수록 hydroxide group을 많이 포함하고 있다는 것을 의미한다. 또한 Fig. 2(c)의 Ni $2p_{3/2}$ high resolution spectra 역시 합성온도가 낮은 NFO 일수록 NiOOH의 비율이 증가하는 경향을 나타냈다. 따라서, XRD 및 XPS의 결과로 낮은 온도에서 합성된 NFO일수록 낮은 결정성으로 비정

질에 가까우며 표면에 hydroxide group을 많이 포함한다는 것을 알 수 있다. Fig. 2(d)는 Fe $2p_{3/2}$ high resolution에 대한 분석이며, 앞선 결과와는 다르게 합성온도에 따른 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 비율이 크게 달라지지 않은 것을 확인하였다. 본 연구의 제한된 합성 조건 안에서는 Fe의 변화로 인한 OER과 UOR에 대한 영향을 배제하였으며, 합성온도에 따른 NFO 나노파티클 크기 및 표면의 NiOOH의 함량 변화를 기준으로 OER과 UOR에 대한 거동을 살펴보았다.

다양한 온도에서 합성된 NFO의 OER과 UOR에 대한 전기화학적 촉매 성능 평가를 위해 상온에서 3 전극 반쪽셀을 구성하여 분석하였다. 먼저 OER에 대한 평가를 위해 1 M KOH의 전해질을 사용하여 다양한 온도에서 합성된 NFO의 활성 평가를 진행하였다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 합성 온도가 낮은 NFO가 OER 활성이 우수한 것으로 확인되었으며 이것은 Fig. 2의 XRD 및 XPS 결과에서 보인 것과 같이 낮은 온도에서 합성된 NFO의 표면에 hydroxide 그룹 및 OER의 활성점으로 알려진 Ni^{3+} 가 많이 포함되어있기 때문이다[13]. 1 M KOH에 0.33 M의 요소를 첨가하여 UOR 활성을 평가한 결과(Fig. 3(b)), 1 M KOH를 전해질로 적용하였을 때와는 다르게 $1.35 V_{RHE}$ 부터 $1.50 V_{RHE}$ 의 전압 범위에서 나타났던 산화 피크가 나타나지 않았다. 이것은 UOR에 있어 높은 반응성을

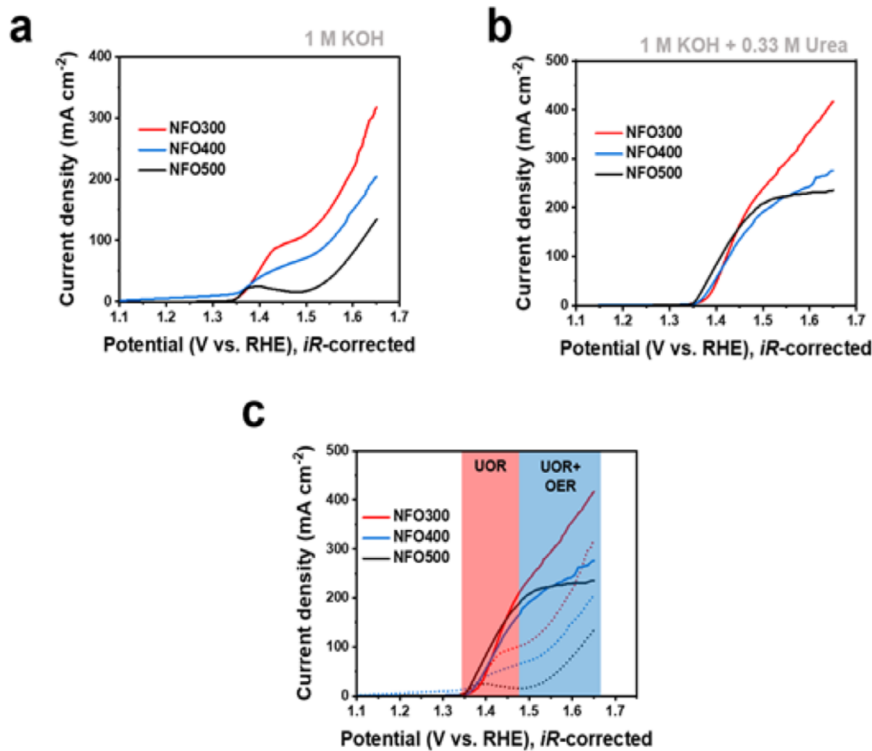


Fig. 3. Electrocatalytic properties of NFO300, NFO400 and NFO500. LSV curves in (a) 1 M KOH electrolyte and (b) 1 M KOH with 0.33 M urea. (c) Comparison of LSV curves in 1 M KOH electrolyte (dotted line) and 1 M KOH with 0.33 M urea (solid line) in terms of synthesized NFO with different temperature.

보이는 Ni²⁺와 관계가 있다. OER에서는 Ni²⁺가 Ni³⁺로 산화되면서 (즉, NiO에서 NiOOH로의 상 변화) 산소가 발생하게 된다. 이에 반해, UOR의 경우 Ni²⁺가 Ni³⁺로 산화되는 반응보다 Ni²⁺에서 빠르게 일어나므로 NiOOH가 형성되기 전에 요소가 산화되는 것이다. 이러한 결과는 이전에 보고 된 UOR과 OER의 경쟁반응에 대한 연구에서 overpotential이 OER의 경우보다 많이 줄어든 영역의 반응은 UOR이 지배적이라는 내용과 일치한다[11]. 이러한 이유로 Fig. 2(c)에서처럼, 합성 온도가 높은 NFO 촉매일수록 표면에 Ni²⁺가 많이 포함되어있어 UOR이 더 빠르게 시작되는 것을 확인할 수 있다. 흥미로운 점은 NFO300의 경우 1.50 V_{RHE} 이상의 전압에서도 꾸준히 전류밀도가 증가하지만, NFO400과 NFO500에서는 낮은 증가 폭을 보였다. 이것은 앞에서 설명한 것과 같이, UOR이 Ni²⁺의 산화반응 전에 반응이 일어나기 때문에 표면에 상대적으로 낮은 NiOOH 비율을 가지는 NFO400과 NFO500에서는 두 반응이 동시에 이루어지지 못하기 때문이다[11]. 반면, NFO300의 경우 이미 표면에 풍부한 NiOOH를 가지고 있어 1.50 V_{RHE} 이상의 전압에서도 OER과 UOR이 동시에 이루어지게 되어 전류밀도가 증가함을 보였다. 따라서 본 연구의 결과를 통해 UOR

의 경우 Ni²⁺가 많을수록 빠른 초기반응을 보이며, 두 반응을 동시에 만족하여 대량의 수소생산이 가능하기 위해서는 적정량의 Ni²⁺와 함께 풍부한 hydroxide group을 가져야 함을 알 수 있다. 정확한 비교를 위해 Fig. 3(c)에 OER에 대한 LSV curves (점선)과 UOR에 대한 LSV curves (실선)를 비교하였다. 온도별로 합성된 NFO 촉매들은 초기 UOR에서 약 1.50 V_{RHE} 까지 전류밀도가 가파르게 증가되어진 후 1.50 V_{RHE} 에서부터 전류밀도 증가율이 감소 되는 것을 확인할 수 있다. 이것은 1 M KOH와 0.33 M의 요소를 혼합한 전해질에서 1.50 V_{RHE}까지 OER보다 UOR이 지배적이라는 것이며, 1.50 V_{RHE} 이후에는 산소가 발생 되는 여부에 따라 전류밀도가 추가적으로 증가하였다. 즉, NiOOH가 촉매 표면에 많은 경우는 산소발생반응에 의해 증가폭이 높고, OER이 부족한 경우 (즉, NiOOH가 촉매표면에 부족한 경우) 전류밀도의 낮은 증가폭을 보였다. 이를 통해 UOR을 통한 수소생산에서는 촉매 표면에 풍부한 hydroxide group (즉, M-OOH)를 가질 수 있는 비정질에 가까운 촉매가 좀 더 효율적으로 사용될 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 NFO300의 UOR을 통한 수소 생산 활용 가능성을 확인하기 위한 내구성 평가 결과이

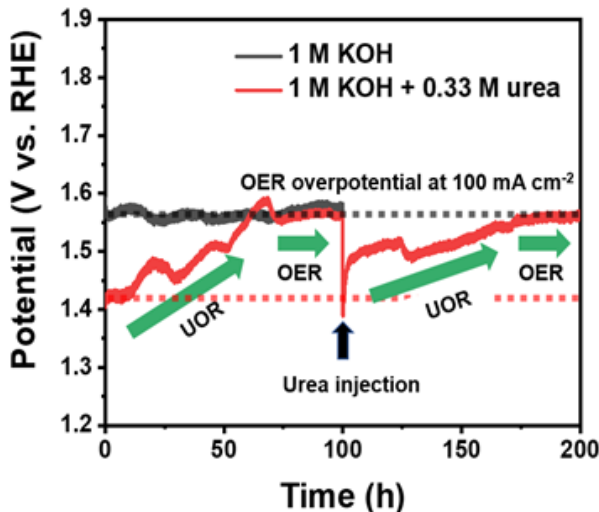


Fig. 4. Long-term stability test of NFO300 in 1 M KOH and 1 M KOH with 0.33 M urea at constant current density ($100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

다. 1 M KOH 전해질을 적용하고 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 일정한 전류밀도에서 전압의 변화를 측정하였을 때, 100시간 동안의 OER이 일어나는 동안 1.57 V (vs. RHE)의 전압이 일정하게 유지되는 것을 확인하였다. 이를 통해 NFO300은 OER 에서 안정적이라는 것을 알 수 있다. 또한, UOR 내구성 평가를 위해 1 M KOH에 0.33 M의 요소를 첨가한 전해질에서도 동일하게 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 정전류하에서 100시간 동안 진행하였다. 반응 초기에는 OER 보다 약 140 mV가 낮은 전압인 1.43 V (vs. RHE)에서 반응이 일어나는 것을 확인하였다. 그러나 약 75시간까지 계속적으로 전압이 증가하다가 75시간 이후에 OER에서 나타나는 1.57 V (vs. RHE)의 전압에 도달하였으며, 이후 일정한 전압이 유지됨을 관찰하였다. 이러한 이유는 전해질에 포함되어있는 요소가 산화반응을 통해 75 시간 동안 모두 소모되면서 주된 반응이 UOR에서 OER으로 변화되었기 때문이다. 100 시간 이후 다시 전해질에 요소를 추가 할 경우 처음 정전류법을 실행했을 때와 같은 전압인 1.43 V (vs. RHE)로 회복하는 것을 관찰하였고, 전압의 변화는 처음 100시간 내구성 평가가 진행되었을 때와 비슷한 경향으로 반복되었다. 이러한 결과를 통해 NFO300 촉매는 UOR과 OER 모두에서 우수한 내구성을 나타냄을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 대량 합성할 수 있는 one-step 수열 합성법을 이용하여 NFO 나노파티클을 합성

하였다. 합성온도 (300, 400, 500 °C)에 따라 구조적, 물리화학적 특성을 확인하고 OER과 UOR에 대한 거동을 관찰하였다. 합성된 NFO는 합성온도가 증가할수록 결정립 조대화에 의해 나노파티클의 사이즈가 커지는 것을 SEM 이미지를 통해 확인하였으며 그 결과, NFO 나노파티클의 결정성도 향상되는 것을 XRD를 통해 확인하였다. 추가적으로 XPS 분석을 통해 결정성이 향상될수록 표면에 hydroxide group (즉, NiOOH)이 줄어드는 것을 확인하였으며 hydroxide group 이 적은 NFO 촉매일수록 표면에 Ni^{2+} 를 상대적으로 많이 형성하고 있는 것을 확인하였다. 전기화학적 촉매 특성을 평가하기 위해 1 M KOH 전해질에서는 OER 성능, 1 M KOH에 0.33 M의 요소를 첨가한 전해질을 통해 UOR 성능을 확인하였다. UOR의 시작지점은 Ni^{2+} 가 상대적으로 많은 고온에서 합성된 촉매일수록 반응이 빨리 일어날 수 있지만, UOR과 OER이 동시에 일어나기 위해서는 Ni^{2+} 가 상대적으로 적더라도 NiOOH가 많이 포함되어있는 NFO300에서 가장 유리한 것을 확인하였다. 최종적으로 300 °C에서 합성된 NFO300 촉매가 OER과 UOR 모두에서 높은 활성을 나타냈다. NFO300 촉매의 장시간 내구성 평가를 위해 일정한 전류밀도 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 에서 전압의 변화를 확인하였고, 반응이 진행될수록 요소의 소모로 인해 OER이 발생하는 과전압에 가까워지는 것을 확인하였고 다시 전해질에 요소를 추가하여주었을 때 반응 초기 과전압으로 회복하였다. 그 결과, 두 반응 모두에서 안정적으로 사용할 수 있다는 것을 확인하였다.

Acknowledgements

본 성과물은 농촌진흥청 연구사업 (과제번호: PJ016253012021)의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

- [1] W. Simka, J. Piotrowski, G. Nawrat, Influence of anode material on electrochemical decomposition of urea, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 5696–5703.
- [2] K. Ye, G. Wang, D. Cao, G. Wang, Recent advances in the electro-oxidation of urea for

- of urea for direct urea fuel cell and urea electrolysis, *Topics in Current Chemistry*, 376 (2018) 42.
- [3] T. V. M. Sreekanth, G. R. Dillip, X. Wei, K. Yoo, J. Kim, Binder free Ni/NiO electrocatalysts for urea oxidation reaction, *Materials Letters*, 327 (2022) 133038.
- [4] X. Ji, Y. Zhang, Z. Ma, Y. Qiu, Oxygen vacancy-rich Ni/NiO@NC nanosheets with schottky heterointerface for efficient urea oxidation reaction, *ChemSusChem*, 13 (2020) 5004–5014.
- [5] Y. Xu, X. Chai, T. Ren, S. Yu, H. Yu, Z. Wang, X. Li, L. Wang, H. Wang, Ir-Doped Ni-based metal-organic framework ultrathin nanosheets on Ni foam for enhanced urea electro-oxidation, *Chemical Communications*, 56 (2020) 2151–2154.
- [6] X. Huang, R. He, S. Wang, Y. Yang, L. Feng, High-valent Ni species induced by inactive MoO₂ for efficient urea oxidation reaction, *Inorganic Chemistry*, 61 (2022) 18318–18324.
- [7] L. Wang, Y. Zhu, Y. Wen, S. Li, C. Cui, F. Ni, Y. Liu, H. Lin, Y. Li, H. Peng, B. Zhang, Regulating the local charge distribution of Ni active sites for the urea oxidation reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, 60 (2021) 10577–10582.
- [8] T. Mushiana, M. Khan, M. I. Abdullah, N. Zhang, M. Ma, Facile sol-gel preparation of high-entropy multielemental electrocatalysts for efficient oxidation of methanol and urea, *Nano Research*, 15 (2022) 5014–5023.
- [9] H. Zhang, X. Meng, J. Zhang, Y. Huang, Hierarchical NiFe hydroxide/Ni₃N nanosheet-on-nanosheet heterostructures for bifunctional oxygen evolution and urea oxidation reactions, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 (2021) 12584–12590.
- [10] Y. C. Zhang, C. Han, J. Gao, J. Wu, X. D. Zhu, J. J. Zou, Co_{3-x}O₄/NiO with abundant Ni³⁺ active sites for boosting oxygen evolution reaction, *Chemical Engineering Journal*, 446 (2022) 137036.
- [11] R. Lin, L. Kang, T. Zhao, J. Feng, V. Celorrio, G. Zhang, G. Cibin, A. Kucernak, D. J. L. Brett, F. Cora, I. P. Parkin, G. He, Identification and manipulation of dynamic active site deficiency induced competing reactions in electrocatalytic oxidation processes, *Energy & Environmental Science*, 15 (2022) 2386.
- [12] S. J. Geng, Y. Zheng, S. Q. Li, H. Su, X. Zhao, J. Hu, H. B. Shu, M. Jaroniec, P. Chen, Q. H. Liu, S. Z. Qiao, Nickel ferrocyanide as a high-performance urea oxidation electrocatalyst, *Nature Energy*, 6 (2021) 904–912.
- [13] X. Liu, Z. Y. Zhai, Z. Chen, L. Z. Zhang, X. F. Zhao, F. Z. Si, J. H. Li, Engineering mesoporous NiO with enriched electrophilic Ni³⁺ and O⁻ toward efficient oxygen evolution, *Catalysts*, 8 (2018) 310.