

Titanate 페로브스카이트 형상에 따른 산소발생반응 영향에 대한 연구

이진구*

한국생산기술연구원 동남기술실용화본부 에너지시스템그룹

(2024년 8월 30일 접수 : 2024년 10월 10일 수정 : 2024년 10월 10일 채택)

Effects of Morphology Differences of Titanate Perovskites on Oxygen-evolution Reactions

Jin Goo Lee*

Energy System Group, Dongnam Technology Application Division, Korea Institute of Industrial Technology,
33-1, Jungang-ro, Yangsan, Gyeongsangnam-do, 50623, Republic of Korea

(Received August 30, 2024 : Revised October 10, 2024 : Accepted October 10, 2024)

초 록

페로브스카이트 산화물로부터의 금속 나노입자를 용리하여 금속-산화물 복합촉매를 형성하는 기술은 산화물 표면에 금속 나노 입자가 균일하게 분포된 전기화학적 촉매를 설계하는데 활용되어 왔다. 본 연구에서는 페로브스카이트 형상에 따른 Ni 나노입자의 용리 및 산소발생반응 촉매 활성에 미치는 영향을 조사하기 위해 정육면체 및 구형 Ni-doped CaTiO_3 를 합성하였다. 이전 연구를 통해 용매열 합성법에 의해 합성된 Ni-doped CaTiO_3 는 A-site에 Ni 이온들이 위치하는 것으로 나타났다. 형성된 A-site 빈자리에 의해 OH^- 이 직접 치환되어 수화됨을 확인하였다. Ni 나노입자가 용리된 구형 입자는 Ni 나노 입자가 무작위로 분포되어 있는 반면, 큐브형상 입자는 가장자리를 따라 Ni 나노 입자가 용리되는 차이를 보여주었다. 소량의 Ni 함량(~4 mol%)을 가지는 구형 및 큐브형상 촉매의 전류 밀도는 각각 1.7 V에서 $\sim 10 \text{ mA cm}^{-2}$ 및 $\sim 7 \text{ mA cm}^{-2}$ 로 확인되었다. Tafel slope로부터 CaTiO_3 지지체의 A-site 빈자리 및 산소 화학량론비가 산소발생반응 중 양성자 전도 측면에서 탈양성자 단계에 영향을 미칠 수 있다고 사료된다.

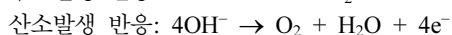
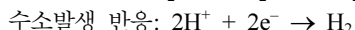
Abstract : Metal exsolution from perovskite oxides has been used to produce well-designed electro-catalysts where metal nanoparticles are homogeneously distributed on the surface of perovskites. In this study, we prepare cuboidal and spherical Ni-doped CaTiO_3 to investigate the effects of the different perovskite morphologies on Ni exsolution and catalytic activity for OER. Ni ions seem to be incorporated into the A-site of CaTiO_3 with structural OH ions via solvothermal route, and the stoichiometry of spheres and cubes were confirmed as $(\text{Ca}_{0.82}\text{Ni}_{0.04})\text{Ti}_1\text{O}_{2.63}(\text{OH})_{0.46}$ and $(\text{Ca}_{0.90}\text{Ni}_{0.04})\text{Ti}_1\text{O}_{2.88}(\text{OH})_{0.12}$, respectively. The spheres show random distribution of Ni nanoparticles along grain boundaries, whereas Ni nanoparticles are exsolved along the edges in the cubes. With the small amount of Ni contents (~4 mol%), geometric current density of each sphere and cube exhibits comparable OER activities of $\sim 10 \text{ mA cm}^{-2}$ and $\sim 7 \text{ mA cm}^{-2}$ at 1.7 V to previously reported catalysts such as transition metals or perovskites. We suppose from Tafel slope that different A-site and oxygen stoichiometry of the CaTiO_3 may affect deprotonation step during OER in terms of proton conduction.

Keywords : Oxygen-evolution reaction, Perovskite, Metal-ex-solution, Morphology

*E-mail: jgl3@kitech.re.kr

1. 서 론

알칼리환경에서 물의 전기분해는 수소를 생산하는 가장 쉬운 방법 중 하나로 알려져 있다.¹⁻³⁾ 전체 및 부분 화학 반응식은 아래와 같이 나타낼 수 있다:



산소발생 반응(oxygen-evolution reaction, OER)은 수소발생 반응(hydrogen-evolution reaction, HER)보다 더 복잡한 화학적 메커니즘을 가지고 있으며, HER (2전자 반응)과 OER (4전자 반응) 사이의 전자 이동 수가 달라 알칼리환경 내 물의 전기분해에서 후자가 속도를 결정하는 rate-determining step (RDS)가 되기 때문에 효율적인 수소의 생산을 위해 반응 속도를 개선할 필요가 있다.^{4,5)}

이러한 이유로 OER의 낮은 과전압 범위에서 전류 밀도를 높이기 위한 다양한 전기화학 촉매에 대한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 IrO_2 또는 RuO_2 와 같은 희귀금속 산화물을 사용하여 OER에서 과전압 범위를 크게 감소시킬 수 있지만, 높은 가격문제로 상용화의 걸림돌이 되고 있다. 따라서, 촉매의 가격을 저감할 수 있는 전이 금속 및 다성분 세라믹 구조체(e.g. 페로브스카이트 또는 스피넬)를 활용한 OER 촉매개발에 연구가 집중되어 왔다.⁶⁻¹¹⁾ 예를 들어, Gong et al.은 물의 전기분해를 위한 Ni-Fe 층상 이중 수산화물 나노 플레이트/탄소 나노 튜브 복합체가 효과적이라는 보고를 하였으며, 이는 0.1 M KOH에 가역 수소 전극(reversible hydrogen electrode, RHE) 대비 on-set전위가 ~ 1.50 V로 기존의 희귀금속 산화물 촉매인 IrO_2/C 와 유사한 결과를 보여주었다.¹²⁾ 그러나 KOH 농도를 1 M로 증가시키면 과전압이 RHE 대비 ~ 1.45 V로 감소하고 Ni(II)/Ni(III 또는 IV) 산화/환원 과정으로 인해 훨씬 더 높은 전류 밀도를 얻을 수 있는 것으로 보고하고 있다. Zhang et al.은 산소 환원/발생을 위한 metal-free촉매를 보고하였다. N과 P가 동시에 도핑된 탄소의 OER에 대한 전류 밀도는 RuO_2 보다 낮았지만 금속촉매의 부재를 고려하였을 때 좋은 성능을 보여주었다.¹³⁾ 다성분 세라믹 구조체와 관련하여 화학식이 ABO_3 인 페로브스카이트는 구성되어 있는 원소의 종류 및 화학량론비에 따라 다양한 특성을 보여주는 것으로 인해 널리 연구되어 왔다. Suntivich et al.은 molecular orbital principle을 통해 OER 촉매용 페로브스카이트의 최적화 방안을 제안하였고,¹⁴⁾ 이는 bulk electronic description에 기반하여

bulk의 다른 양론비 때문에 복잡한 표면화학을 고려해야만 한다고 언급하였다. Mefford et al.은 페로브스카이트 표면의 산소 공극 결합으로 인한 전자 구조와 이온 확산률의 변화가 OER 활성화에 대한 적절한 descriptor를 만드는 데 중요하다고 보고하였다.¹⁵⁾

OER 촉매는 표면적이 넓은 지지체 위에 잘 분산된 금속 나노입자가 필요하기 때문에 polyol과 같은 습식 화학적 방법을 사용하여 탄소 지지체 위에 금속 나노입자를 고정시키는 방법을 활용하고 있다.¹⁶⁾ 그러나 물리적으로 고정된 금속 나노입자는 금속과 탄소 사이의 약한 상호작용으로 인해 전기화학 반응 중 탄소 지지체를 따라 쉽게 이동할 수 있어 금속 나노입자의 응집 또는 탈착현상이 발생할 수 있다. 페로브스카이트로부터 금속 나노입자의 용리는 고체 산화물 연료 전지 또는 고체 산화물 전해전지에서 우수한 성능과 안정성을 보여주었다.¹⁷⁻²⁰⁾ 페로브스카이트 지지체에 촉매활성이 우수한 금속 나노입자의 분포와 금속 나노입자와 페로브스카이트 간의 강한 상호작용으로 금속 나노입자의 응집 및 탈착현상을 억제할 수 있다는 장점들로 고온뿐만 아니라 저온 전기화학 촉매 분야에서 다양한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 그러나, 저온의 전기화학 촉매에서 금속용리 개념을 적용하기 위해서는 고상법에 의해 합성되는 페로브스카이트 지지체의 고온 소결 공정으로 인한 비표면적 감소를 해결할 필요가 있다. 이전 연구에서 금속용리를 활용한 금속 나노입자가 고정되어 있는 sub-micron 크기의 페로브스카이트는 용매열 합성경로를 통해 성공적으로 제조되었으며, 이는 OER에 대한 우수한 활성과 안정성을 보여주었다.²¹⁾ 이는 페로브스카이트 sub-micron입자의 스캐폴드에서 금속용리를 통한 금속 나노입자를 고정하여 촉매를 제작하는 방법이 고활성 및 고내구성 전기화학 촉매를 개발하는데 활용될 수 있음을 시사한다.

본 연구에서는 이전 연구의 연장선으로서 titanate 페로브스카이트의 입자 형상을 구형과 큐브형태로 제어하여 제작을 하였고 이러한 형상에 따른 금속 용리와 OER 활성화에 미치는 영향에 대해 확인해보고자 한다. 나노입자와 페로브스카이트 지지체로 각각 Ni와 CaTiO_3 를 선택하였고, 용매열 합성을 통해 4 mol% Ni이 도핑된 CaTiO_3 를 제조하고, 다양한 형태를 형성하도록 합성 조건을 제어하였다.¹⁻³⁾ 구형입자는 무정형 TiO_2 입자를 기반으로 하여 합성되었으나, 큐브입자는 nitrate기반 전구체를 활용하여 합성되었기 때문에 이에 따른 결정성 차이를 XRD분석을 통해 확인하였다. 입자형상에 따른 Ni 나노입자의 용리현상은 SEM 분석을 통해 확인하였으며, 특히 용매열 합성에 의한 직접수화를 통해 제작된 A-site deficient CaTiO_3 지지체

에서 수소 이온전도성이 OER 촉매활성도에 미칠 수 있는 영향을 Tafel slope를 통해 추론하였다.

2. 실험

2.1 큐브형상 (CaNi)TiO₃

큐브형상의 A-site deficient hydrated (Ca_{0.90}Ni_{0.04})TiO_{2.88}(OH)_{0.12} 분말은 용매열 합성에 의해 제조되었다. 화학량론비(Ca:Ni:Ti=0.96:0.04:1)에 따른 전구체 Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich), Ca(NO₃)₂·4H₂O (Sigma Aldrich, ACS reagent 99%) 및 Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (Sigma Aldrich, 97%)를 polyethylene glycol (20 mL, PEG-200, Sigma Aldrich)에 교반하면서 분산시킨다. 현탁액을 테프론으로 밀봉된 오토클레이브로 옮긴 다음 mineralizer로서 NaOH를 0.02 mol 첨가한다. 오토클레이브를 190–200 °C의 오일 수조에 20 시간 동안 넣고 교반하면서 반응시킨 후, 묽은 아세트산과 물로 3회 세척하고 80 °C의 오븐에서 건조시킨다.

2.2 구형 (CaNi)TiO₃

구형의 A-site deficient hydrated (Ca_{0.82}Ni_{0.04})TiO_{2.63}(OH)_{0.46} 분말은 용매열 합성에 의해 제조되었다. 구형의 경우, 무정형 수화 TiO₂ 구체를 Ti 전구체로 사용하였다. 화학량론비에 따른 전구체, Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich), Ca(NO₃)₂·4H₂O (Sigma Aldrich, ACS reagent 99%)와 무정형 TiO₂ 구형분말을 교반하면서 PEG-200에 분산시킨 다음 현탁액을 적절한 양의 mineralizer인 NaOH를 사용하여 테프론으로 밀봉된 오토클레이브로 옮긴다. 오토클레이브를 190–200 °C의 오일 배스에 20시간 동안 넣고 교반하면서 반응시킨 후, 묽은 아세트산과 물로 3회 세척하고 80 °C의 오븐에서 건조시킨다.

2.3 Ni 나노입자의 용리

구형 A-site deficient hydrated (Ca_{0.82}Ni_{0.04})TiO_{2.63}(OH)_{0.46}와 큐브형상의 A-site deficient hydrated (Ca_{0.90}Ni_{0.04})TiO_{2.88}(OH)_{0.12}는 700 °C에서 5% H₂/Ar가스를 주입하며 3시간 동안 환원분위기에서 Ni 나노입자를 용리하였다.

2.4 전기화학 분석

샘플을 알루미늄 도가니에 위치시킨 후 700 °C에서 12시간 동안 5% H₂/Ar를 흘리며 환원하여 Ni 나노입자를 페로브스카이트 표면에 용리하였다. 촉매분말과 탄소 지지체의 비율이 4:6이 되도록 이소프로필 알코올(1 mL)에 혼합한 후 분산하여 촉매 슬러리를 제조하였다. 5% Nafion 용액(50 µL)을 현탁액에 바인더로

첨가한 후 균일한 촉매 슬러리를 만들기 위해 교반 및 초음파 분산 처리 과정을 3회 반복하였다.

준비된 촉매 슬러리(6 µL)를 ring disk electrode에 떨어뜨린 후 완전히 건조시킨다. Ni 나노입자가 용리된 페로브스카이트 촉매의 양은 0.024 mg이다. 전해질 용액은 O₂-saturated 0.1 M KOH를 사용하였다. 표준 calomel 전극(standard calomel electrode, SCE, 0.241 V vs. RHE)과 백금 와이어를 각각 reference 전극과 counter 전극으로 사용하였다.

2.5 특성 분석

결정 구조에 대한 정보는 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, PANalytical Empyrean)로 얻었다. 화학량론비는 Thermo-gravimetric analyzer (TGA, Stanton Redcroft STA-780) 및 EDX (JEOL JSM-5600)를 사용하여 추정했습니다. 주사 전자 현미경(SEM, JEOL, JSM-6700F)을 사용하여 큐브와 구의 모양과 크기를 관찰했습니다. 물리적인 비표면적은 Hiden IGA 비표면적 측정기를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CaTiO₃에서 A-site로의 Ni 이온 치환

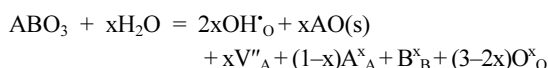
구형 및 정육면체 형상의 A-site deficient hydrated CaTiO₃ 및 (CaNi)TiO₃는 용매열 합성법으로 준비되었다. 모든 샘플은 orthorhombic (pbnm) 페로브스카이트 구조를 보이며(Fig. 1), 큐브형상의 시료가 구형의 시료보다 결정성이 더 높게 나타났다. 수열합성에 기반한 용매열 합성 방법은 일반적으로 일련의 과정인 핵 형성, 응집, 결정성장의 과정을 거치게 된다. 구형 시료의 경우 heterogeneous nucleation과정을 거치게 되어 비정질 TiO₂ 고체 표면에서 응집 및 결정성장 과정이 일어나 최초 비정질 TiO₂의 형상을 변화시키지 않고 (CaNi)TiO₃ 구체를 형성할 수 있다. 반면, Ca와 Ti 이온이 용해된 용액에서는 homogeneous nucleation 과정이 일어나 (CaNi)TiO₃ 큐브가 직접 형성되면서 핵성장-응집-결정성장의 과정이 시료 전체에서 일어날 수 있다.²²⁾ 이러한 합성 메커니즘에 기인하여 XRD 패턴에서 큐브형상의 시료가 결정성이 더 높게 나타나는 것으로 사료된다. 구형과 큐브형상의 시료들의 unit-cell parameter와 격자부피는 Table 1에서 확인할 수 있다. MTiO₃ 페로브스카이트(M: alkaline earth metal 또는 rare earth metal)에서 Ni와 같은 전이 금속 이온은 유사한 이온반경으로 인해 일반적으로 B-site로 치환될 수 있다고 널리 알려져 있다. 이와 같이 Ni 이온이 CaTiO₃의 Ti-site에 치환될 경우, Ni의 이온반경이(Ni²⁺: ~83 pm) Ti의 이온반경(Ti⁴⁺: ~73 pm)

보다 크기 때문에 (CaNi)TiO₃의 격자부피가 CaTiO₃보다 더 커야 한다. 그러나 본 연구에서 결과는 구형과 큐브형상의 시료들에서 (CaNi)TiO₃의 단위 셀 부피가 CaTiO₃보다 더 작음을 보여 주며, 이는 Ni 이온이 일반적인 Ti-site가 아닌 Ca-site에 위치할 수 있음을 시사한다(Ca²⁺: ~100 pm). 이 결과는 이전 연구에서 얻어진 결과와 유사하며, 고상법으로 제조된 시료와 다르게 용매열 합성법으로 제조된 구형과 큐브형상 시료들에서 용매열 합성에 의한 수산화 이온(OH⁻)의 직접 치환으로 격자부피가 팽창하게 되고 A-site vacancy가

형성되면서 Ni 이온이 A-site로 치환되는 것이 가능할 수 있다고 판단된다.

3.2 CaTiO₃ 격자 내부로 직접 OH⁻ 치환

Fig. 2는 CaTiO₃ 격자 내부에 존재하는 OH⁻을 정량하기 위한 시료들의 TGA 곡선을 보여준다. (CaNi)TiO₃ 큐브의 무게 손실은 ~1.7%인 반면, 구형은 ~9%로 나타나 구형입자에서 더 많은 양의 OH⁻이 직접 치환될 수 있음을 보여준다. (CaNi)TiO₃ 구형의 질량 손실의 ~2%는 표면에 흡착된 OH⁻/H₂O 또는 나노 크기의 기공 내부에 갇힌 H₂O 때문일 수 있다. 이로부터 구형 시료의 격자내부에 존재하는 OH⁻은 약 7% 정도로 확인할 수 있다. 구형 시료의 원소 조성은 Ca, Ti, Ni에서 각각 43.81%, 53.73%, 2.46%로 확인되었고, 큐브형상 시료는 Ca, Ti, Ni에서 각각 46.64%, 51.54%, 1.82%로 분석되었다. 원소 조성분석 결과들과 TGA 결과를 결합하여 시료들의 예상 화학양론비를 나타내어 보면, 구형과 큐브형상의 시료들은 각각 (Ca_{0.82}Ni_{0.04})TiO_{2.63}(OH)_{0.46}와 (Ca_{0.90}Ni_{0.04})TiO_{2.88}(OH)_{0.12}로 제시될 수 있다. 여기서 흥미로운 점은 두 샘플 모두 La³⁺와 같은 dopant가 없는 상태에서 OH⁻의 직접치환에 의해서만 A-site deficiency가 형성되었다는 점이다. 이러한 특징은 반응 중 alkaline earth metal이온의 segregation 현상을 억제하고 A-site defect형성으로 인해 금속용리 반응을 촉진하는 데 긍정적인 영향을 미칠 수 있다고 사료된다.^{23,24} OH⁻이 페로브스카이트 구조에 도입되면 아래와 같이 charge compensation에 의해 A-site defect가 형성될 수 있을 것이다.



본 연구에서 A-site deficient hydrated 시료의 화학양론식은 A_{1-x}BO_{3-x}(OH)_{2x}로 간단하게 나타낼 수 있으므로, A-site vacancy의 양은 산소 공극의 양에 비례한다는 것을 알 수 있다. 아래 식과 같이 구형과 큐브형상의 시료에서 산소 이온 결핍에 따른 산소 공극이 증가하면 페로브스카이트구조에서 양성자 전도에 중요한 요소로 여겨지는 수화력을 향상시킬 수 있을 것이다.

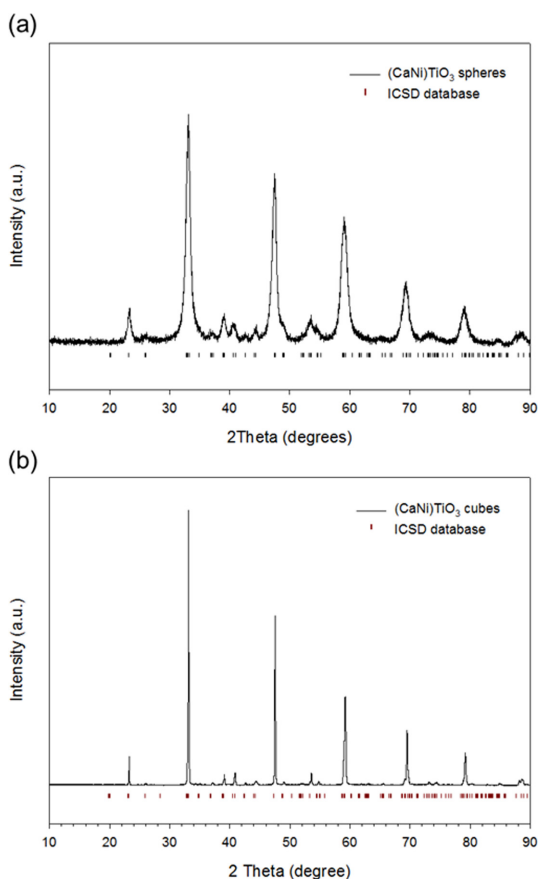


Fig. 1. XRD patterns of (CaNi)TiO₃ (a) cubes and (b) spheres.

Table 1. Unit-cell parameters of CaTiO₃ and (CaNi)TiO₃ with different morphologies

	a	b	c	V
CaTiO ₃ spheres	7.658 (8)	5.454 (5)	5.419 (6)	226.4 (5)
(CaNi)TiO ₃ spheres	7.654 (7)	5.446 (5)	7.410 (4)	225.5 (4)
CaTiO ₃ cubes	7.673 (5)	5.442 (5)	5.420 (6)	226.31 (5)
(CaNi)TiO ₃ cubes	7.669 (7)	5.457 (4)	5.401 (5)	226.06 (5)

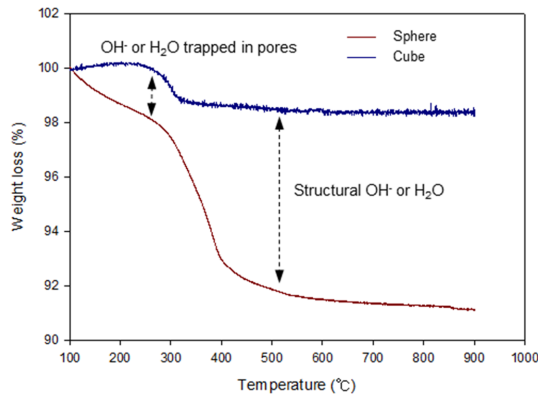
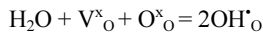


Fig. 2. TGA curves of the (CaNi)TiO₃ spheres and cubes.



이러한 A-site vacancy와 oxygen vacancy가 반응 중 양성자 전도 측면에서 OER 촉매활성에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 예상된다.

3.3 (CaNi)TiO₃의 형상 분석

Fig. 3은 구형 및 큐브형상을 가지는 시료의 용리 전/후에 대한 SEM 이미지를 보여준다. (CaNi)TiO₃ 구형입자에서는 다공성 및 구형의 입자가 확인되는 반면, (CaNi)TiO₃ 큐브형상 입자는 표면이 치밀한 정육면체 모양을 가지는 것을 확인하였다. 구형 입자의 비표면적(S_{BET})은 고상법으로 합성한 기준 페로브스카이트 산화물($1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 미만)에 비해 $81.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 크게 증가했으며, 5% H₂/Ar에서 700 °C에서 12시간 환원 후 비표면적은 $22.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 감소하였다. 환원 후 큐브의 S_{BET} 는 $\sim 3.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 용리 전의 시료에 대한 비표면적과 유사하게 나타났으며, 구형 입자의 크기는 약 300 nm로 큐브형상의 입자인 약 500 nm보다 작은 것을 확인하였다. 5% H₂/Ar에서 700 °C에서 12시간 동안 환원시킨 후에는 두 시료 모두 표면에 약 10–20 nm 크기의 Ni 나노 입자가 용리되는 것을 확인할 수 있다. 구형 입자의 경우 Ni 나노 입자는 입자 경계를 따라 무작위로 분포되어 있는 반면에, 큐브형상의 입자는 정육면체의 가장자리를 따라 Ni 나노 입자가 주로 용리되는 경향이 나타났다. Homogeneous nucleation과정을 통해 형성된 큐브입자는 XRD자료에서 설명한 것처럼 heterogeneous nucleation과정을 통해 형성된 구형입자에 비해 결정화가 잘 이루어진 결정 격자를 가질 수 있다. Dragos et al.은 pseudocubic 시스템에서 (110)면이 (100)면보다 Ni 나노 입자가 용리되는 데 더 유리할 수 있다고 제안하였다.¹⁸⁾ 따라서, 큐

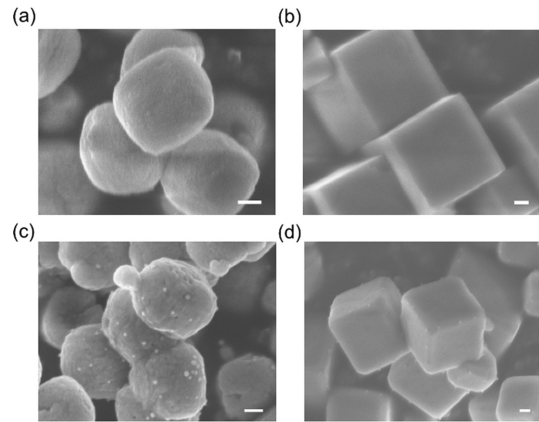


Fig. 3. SEM images of the (CaNi)TiO₃ spheres and cubes. (a, b) as-prepared and (c, d) exsolved at 700 °C for 12 h in 5% H₂/Ar. Scale bars indicate 100 nm.

브형상의 시료에서 정육면체의 가장자리를 따라 금속 용리현상이 나타나는 것은 큐브형상의 정육면체 가장자리가 pseudocubic 시스템의 (110)면으로 이루어져 Ni 나노입자의 용리가 쉽게 일어날 수 있을 것으로 사료된다. Ni 나노입자의 개체수는 큐브형상($<100 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$) 입자보다 구형($<150 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$) 입자에서 더 높게 나타나는 것을 확인하였다.

3.4 OER에 대한 전기화학적 촉매활성도

OER에 대한 촉매활성도는 O₂-saturated 0.1 M KOH 용액에서 linear sweep voltammetry (LSV)로 측정하였다. 전류 밀도는 구형 촉매에서 큐브형상 촉매보다 더 높게 나타났으며, 구형 촉매의 경우 $\sim 10 \text{ mA cm}^{-2}$, 큐브형상 촉매의 경우 $\sim 7 \text{ mA cm}^{-2}$ 로 나타났다. 이전 연구에서 CaTiO₃는 알칼리 용액에서 우수한 내구성을 보였음에도 불구하고 촉매 활성은 약 1 mA cm^{-2} 으로 낮았기 때문에 본 연구에서의 높은 OER 활성은 주로 용리된 Ni 나노 입자에서 비롯된 것으로 보인다.²¹⁾ 구형 촉매의 활성도가 높게 나타난 이유는 지지체의 비표면적이 넓고 SEM 이미지에서 Ni 나노 입자의 용리된 개체수가 많기 때문으로 사료된다. Lee et al.은 알칼리 환경에서 OER을 위한 rutile IrO₂ 및 RuO₂ 촉매를 보고하였고, 이들은 0.05 mg의 산화물 촉매를 사용하여 1.7 V에서 약 $8\text{--}10 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 촉매 활성을 보여주었다.²⁵⁾ 용리된 Ni 나노 입자의 양이 0.72 μg 에 불과한 것에 반해 촉매 활성도는 구형 촉매와 큐브촉매 모두 귀금속 산화물의 촉매활성도와 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 형상학적 촉매활성도를 질량에 대한 촉매활성도로 환산하면 구형 촉매와 큐브형상 촉매의 촉매활성도는 상당히 높

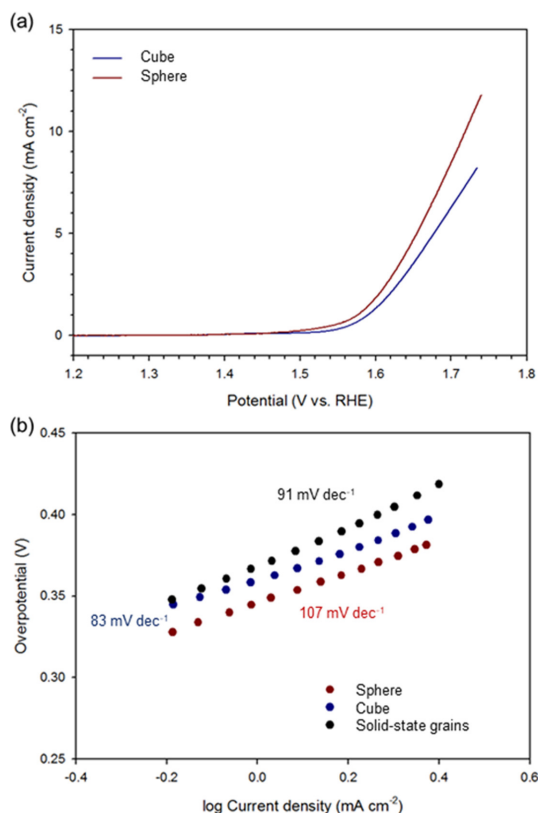


Fig. 4. OER activity of (CaNi)TiO₃ spheres and cubes. (a) LSV curves of the spheres and cubes with 10 mV s⁻¹ of scan rate in O₂-saturated 0.1 M KOH solution. (b) Tafel slopes of the spheres and cubes.

은 $\sim 3400 \text{ mA mg}^{-1}$ 및 2300 mA mg^{-1} 으로 나타나는 것을 알 수 있다. Chen et al.은 비정질 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 나노 필름을 촉매로 활용한 연구를 보고하였고, 이는 5–20 nm BSCF 필름의 경우 1.7 V에서 약 1000 mA mg^{-1} 의 질량기반 촉매활성도를 보여주었다. 특히 1 nm 두께의 BSCF 필름은 1.7 V에서 $\sim 5000 \text{ mA mg}^{-1}$ 에 달하는 상당히 높은 질량기반 촉매활성도를 보여주었다.²⁶⁾ 이러한 관련 연구들을 고려하였을 때, OER에 대한 낮은 촉매활성도를 가지는 CaTiO₃ 지지체를 대체하여 BSCF와 같은 고효율 페로브스카이트 지지체를 활용하여 금속 용리 기술을 적용한다면 OER에 대한 촉매활성에 시너지 효과를 낼 수 있을 것으로 예상된다. Fig. 4(b)는 고상법으로 합성한 시료와 구형 및 큐브형상의 촉매에 대한 Tafel slope값을 보여준다. OER 활성도와 달리 큐브형상 촉매는 $\sim 83 \text{ mV dec}^{-1}$ 로 구형 촉매($\sim 91 \text{ mV dec}^{-1}$)와 고상법에 의해 제작된 촉매(107 mV dec^{-1})에 비해 가

장 낮은 값을 보여주었다. 많은 연구들이 Tafel slope를 사용하여 reaction kinetics를 추정하는 연구들을 수행하고 있으며, 본 연구에서는 동일한 양의 Ni 함량 (4 mol%)과 탄소와의 혼합 상태를 가정하고 Tafel slope의 차이에 영향을 주는 인자로서 CaTiO₃ 지지체에 초점을 맞추는 동시에 OOH*로부터의 탈양성자 반응을 페로브스카이트 산화물에 대한 RDS로 고려하였다.²⁷⁾ TGA 결과에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 합성된 시료들은 직접 OH⁻의 치환에 의해 일정량의 A-site vacancy가 형성되는 것을 확인하였다. 따라서, 이렇게 형성된 A-site vacancy의 측면에서 생각해 보았을 때 음전하를 띤 Ca vacancy가 인접한 산소 이온으로 양성자를 끌어들여 페로브스카이트 구조 내 양성자 전도가 촉진되어 페로브스카이트 산화물에서의 RDS인 탈양성자 단계가 촉진될 수 있을 것으로 생각된다. 이를 통해 페로브스카이트의 A-site stoichiometry는 페로브스카이트 소재의 양성자 전도 측면에서 OER에 대한 촉매 활성을 향상시키는 요인으로 고려될 수 있다고 생각되며, 구형 촉매의 과도한 Ca vacancy에도 불구하고 큐브형상 촉매보다 높은 Tafel slope값을 보여주는 것으로 미루어볼 때, 최적의 A-site vacancy범위가 존재할 것으로 추측되며 이를 위한 추가 연구가 진행될 필요성이 있다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 sub-micron 크기의 큐브형상과 구형을 가지는 Ni 이온이 도핑된 CaTiO₃를 용매열 합성을 통해 성공적으로 제조하였다. 이 과정에서 OH⁻의 직접 치환에 의해 페로브스카이트 구조 내 A-site vacancy의 형성을 확인하였다. 이렇게 형성된 A-site vacancy에 의해 Ni 이온이 일반적인 B-site 치환이 아닌 A-site에 치환되는 결과를 보여주었으며, 환원 공정을 통해 페로브스카이트 지지체의 표면에 A-site로부터 Ni 나노입자를 용리하였다. 용리된 Ni 나노입자는 약 10–20 nm 크기로 확인되었으며, 구형입자에서는 300 nm 크기의 구형 지지체의 입자 경계에 주로 분포가 되었고 큐브형상에서는 500 nm 크기의 큐브형상 가장자리에서 주로 Ni 나노입자가 용리됨을 확인하였다. 무정형 TiO₂로부터 표면반응을 통해 형성된 구형입자에서 더 높은 비표면적이 확인되었고, 이로 인해 표면에 Ni 나노입자의 양이 핵성장을 통해 형성된 큐브입자보다 더 많이 나타나는 것으로 사료된다. 이는 페로브스카이트 지지체의 크기와 나노 구조가 Ni 용리에 미치는 영향이 상당하다는 것을 의미하며, 이를 제어함으로써 OER 촉매활성도를 향상시킬 수 있다는 것을 시사한다. 특히, 수화된 페로브스카이트에

서 수소 이온전도 특성은 OER에서 중요한 인자로 여겨질 수 있다는 것을 Tafel slope를 통해 유추할 수 있었고, OER 활성을 향상시키는 데 수소 이온전도 특성을 가지는 지지체의 역할이 중요할 수 있음을 나타낸다. 또한, 페로브스카이트 지지체의 전자 전도도는 탄소 지지체를 대체하는 데 중요한 관심사가 될 것으로 사료되며, 추가 연구를 통해 페로브스카이트 지지체의 전기적 특성을 최적화할 필요가 있다고 판단된다.

Acknowledgments

이 (성과)는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2021R1A2C2092130).

References

1. K. Zeng and D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**(3), 307–326 (2010).
2. L. Xiao, S. Zhang, J. Pan, C. Yang, M. He, L. Zhuang, and J. Lu, First implementation of alkaline polymer electrolyte water electrolysis working only with pure water, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7869–7871 (2012).
3. A. Manabe, M. Kashiwase, T. Hashimoto, T. Hayashida, A. Kato, K. Hirao, I. Shimomura, and I. Nagashima, Basic study of alkaline water electrolysis, *Electrochim. Acta*, **100**, 249–256 (2013).
4. C. Hu, L. Zhang, and J. Gong, Recent progress made in the mechanism comprehension and design of electrocatalysts for alkaline water splitting, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 2620–2645 (2019).
5. S. Jung, C. C. L. McCrory, I. M. Ferrer, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, Benchmarking nanoparticulate metal oxide electrocatalysts for the alkaline water oxidation reaction, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 3068–3076 (2016).
6. L. C. Seitz, C. F. Dickens, K. Nishio, Y. Hikita, J. Montoya, A. Doyle, C. Kirk, A. Vojvodic, H. Y. Hwang, J. K. Norskov, and T. F. Jaramillo, A highly active and stable $\text{IrO}_x/\text{SrIrO}_3$ catalyst for the oxygen evolution reaction, *Science*, **353**, 1011–1014 (2016).
7. M. V. Ramos-Garcés, J. Sanchez, D. E. D. Toro-Pedrosa, I. B. Alvarez, Y. Wu, E. Valle, D. Villagrán, T. F. Jaramillo, and J. L. Colón, Transition metal-modified exfoliated zirconium phosphate as an electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3561–3567 (2019).
8. A. Grimaud, K. J. May, C. E. Carlton, Y.-L. Lee, M. Risch, W. T. Hong, J. Zhou, Y. Shao-Horn, Double perovskites as a family of highly active catalysts for oxygen evolution in alkaline solution, *Nat. Commun.*, **4**, 2439 (2013).
9. X. Li, F. C. Walsh, and D. Pletcher, Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density, alkaline water electrolyzers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 1162–1167 (2011).
10. J. G. Lee, J. Hwang, H. J. Hwang, O. S. Jeon, J. Jang, O. Kwon, Y. Lee, B. Han, and Y.-G. Shul, A new family of perovskite catalysts for oxygen-evolution reaction in alkaline media: BaNiO_3 and $\text{BaNi}_{0.83}\text{O}_{2.5}$, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 3541–3547 (2016).
11. T. Maiyalagan, K. A. Jarvis, S. Therese, P. J. Ferreira, and A. Manthiram, Spinel-type lithium cobalt oxide as a bifunctional electrocatalyst for the oxygen evolution and oxygen reduction reactions, *Nat. Commun.*, **5**, 3949 (2014).
12. M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J. Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, and H. Dai, An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**(23), 8452–8455 (2013).
13. J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia, and L. Dai, A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions, *Nature Nanotech.*, **10**, 444–452 (2015).
14. J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, and Y. Shao-Horn, A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles, *Science*, **334**, 1383–1385 (2011).
15. J. T. Mefford, X. Rong, A. M. Abakumov, W. G. Hardin, S. Dai, A. M. Kolpak, K. P. Johnston, and K. J. Stevenson, Water electrolysis on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite electrocatalysts, *Nat. Commun.*, **7**, 11053 (2016).
16. B. K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, and J. S. Kim, Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method, *J. Colloid Interface Sci.*, **311**(2), 417–424 (2007).
17. J. Myung, D. Neagu, D. N. Miller, and J. T. S. Irvine, Switching on electrocatalytic activity in solid oxide cells, *Nature*, **537**, 528–531 (2016).
18. D. Neagu, T.-S. Oh, D. N. Miller, H. Ménard, S. M. Bukhari, S. R. Gamble, R. J. Gorte, J. M. Vohs, and J. T. S. Irvine, Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution, *Nat. Commun.*, **6**, 8120 (2015).
19. D. Neagu, G. Tsekouras, D. N. Miller, H. Ménard, and J. T. S. Irvine, In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry, *Nature Chem.*, **5**, 916–923 (2013).
20. G. Tsekouras, D. Neagu, and J. T. S. Irvine, Step-change in high temperature steam electrolysis performance of perovskite oxide cathodes with exsolution of B-site dopants, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 256–266 (2013).
21. J. G. Lee, J.-H. Myung, A. B. Naden, O. S. Jeon, Y. G. Shul, and J. T. S. Irvine, Replacement of Ca by Ni in a perovskite titanate to yield a novel perovskite exsolution architecture for oxygen-evolution reactions, *Adv. Energy Mater.*, **10**(10), 1903693 (2020).

22. X. Yang, J. Fu, C. Jin, J. Chen, C. Liang, M. Wu, and W. Zhou, Formation mechanism of CaTiO_3 hollow crystals with different microstructures, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(40), 14279–14287 (2010).
23. B. Koo, K. Kim, J. K. Kim, H. Kwon, J. W. Han, and W. C. Jung, Sr segregation in perovskite oxides: Why it happens and how it exists, *Joule*, **2**(8), 1476–1499 (2018).
24. D. J. D. Corcoran and J. T. S. Irvine, Investigations into $\text{Sr}_3\text{CaZr}_{0.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{8.75}$, a novel proton conducting perovskite oxide, *Solid State Ionics*, **145**(1–4), 307–313 (2001).
25. Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry, and Y. Shao-Horn, Synthesis and activities of rutile IrO_2 and RuO_2 nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**(3), 399–404 (2012).
26. G. Chen, W. Zhou, D. Guan, J. Sunarso, Y. Zhu, X. Hu, W. Zhang, and Z. Shao, Two orders of magnitude enhancement in oxygen evolution reactivity on amorphous $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ nanofilms with tunable oxidation state, *Sci. Adv.*, **3**, e1603206 (2019).
27. C. Yang, C. Laberty-Robert, D. Batuk, G. Cibir, A. V. Chadwick, V. Pimenta, W. Yin, L. Zhang, J.-M. Tarascon, and A. Grimaud, Phosphate ion functionalization of perovskite surfaces for enhanced oxygen evolution reaction, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**(15), 3466–3472 (2017).