

Ni 나노입자가 용리된 페로브스카이트 촉매의 산소 발생 반응에 대한 연구

이진구[†]

한국생산기술연구원 동남기술실용화본부 에너지시스템그룹

Study on Ni-exsolved Perovskite Catalysts for Oxygen-evolution Reactions in Alkaline Conditions

JIN GOO LEE[†]

Energy System Group, Dongnam Technology Application Division, Korea Institute of Industrial Technology, 42-7 Baegyang-daero 804beon-gil, Sasang-gu, Busan 46938, Korea

[†]Corresponding author :
jgl3@kitech.re.kr

Received 18 October, 2024
Revised 12 November, 2024
Accepted 22 November, 2024

Abstract >> Metal-exsolution from perovskites has been mainly utilized for catalysis of thermochemical reactions or solid oxide fuel cells/electrolyzers due to the high dispersion of metal nanoparticles and their strong anchorage to the support. In this study, perovskite catalysts prepared by such metal exsolution were applied to the oxygen-evolution reaction (OER) to study their catalytic activity and durability as a low-temperature electrochemical reaction. the $\text{La}_{0.43}\text{Ca}_{0.37}\text{Ni}_{0.06}\text{Ti}_{0.9403-\delta}$ (LCNT) catalyst with Ni nanoparticles showed a current density of 8.44 mA/cm^2 at 1.7 V and a degradation rate of about 0.4% in $4,000$ cycles, which was superior to the conventional Ni/C and NiO/C catalysts. Therefore, perovskite catalysts using metal solution can be considered as one of the methods to form low-temperature electrochemical catalysts.

Key words : Perovskite(페로브스카이트), Oxygen-evolution reaction(산소 발생 반응), Ex-solution(금속 용리), Ni-Fe alloy(Ni-Fe 합금), Electrolysis(전해)

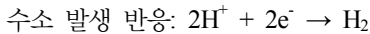
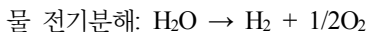
1. 서론

화학 및 전기화학 시스템에서 반응 속도를 높이기 위해서는 전이 금속 나노입자가 비표면적이 높은 지지체 표면에 고르게 분산되어 있는 형태의 잘 설계된 촉매가 필요하다. 이러한 전기화학 반응에 대한 촉매 활성을 향상시키기 위하여 합침법과 같은 금속 나노입자를 지지체의 표면에 고정시키는 다양한 제조 방법들이 개발되어 왔다. 그러나 기존의 방법들은

금속 나노입자를 지지체 표면에 고르게 분산시키기 위한 고도의 노하우를 필요로 하며 표면에 고정된 금속 나노입자와 지지체 간의 약한 물리적 결합으로 인해 전기화학 반응 중 금속 나노입자의 응집 또는 탈착 현상이 쉽게 나타나게 된다. 최근 A-site deficient perovskite 소재로부터 금속 나노입자를 표면으로 용리하여 금속 나노입자의 고른 분포도 및 반응 중 발생하는 금속 나노입자의 응집 또는 탈착 현상을 억제하여 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel

cell, SOFC)의 고온 촉매로 활용될 수 있음을 보고하였다¹⁴⁾. 이러한 장점에도 불구하고 perovskite 소재로부터 금속 나노입자를 용리하는 촉매의 제조는 perovskite 지지체의 낮은 비표면적으로 인하여 주로 고온 전기화학 시스템에서만 활용되어 왔다.

산소 발생 반응(oxygen-evolution reaction, OER)은 저온에서 구동되는 전기화학 반응 중 하나로 널리 연구되었으며 주로 금속-공기 이차전지 및 알칼리인 수전해와 같은 에너지 저장 및 변환 장치의 응용 분야에 필수적인 공정으로 여겨진다. 알칼리 환경에서 물의 전기분해는 수소를 생산하는 가장 쉬운 방법 중 하나로 알려져 있는데 전체 및 부분 화학 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다⁵⁻⁷⁾.



OER은 수소 발생 반응(hydrogen-evolution reaction, HER)보다 더 복잡한 화학적 메커니즘을 가지고 있으며 HER (2전자)과 OER (4전자) 사이의 전자 이동 수가 달라 알칼리 환경 내 물의 전기분해에서 후자가 속도를 결정하는 rate-determining step (RDS)이 되기 때문에 효율적인 수소의 생산을 위해서는 반응 속도를 개선할 필요가 있다^{8,9)}. 따라서 많은 연구자들이 전기화학 반응에 대한 kinetics를 촉진하고 과전압 범위를 감소시킬 수 있는 고효율 OER 전기화학 촉매를 개발하기 위한 연구를 진행하고 있다.

지금까지 단일 전이금속, 이중 또는 삼중 전이금속 합금, 페로브스카이트 및 층상 이중 수산화물을 포함한 다양한 OER 촉매가 개발되었다^{10,11)}. 예를 들어 Gong 등¹²⁾은 물의 전기분해를 위한 Ni-Fe 층상 이중 수산화물 나노 플레이트/탄소 나노 튜브 복합체가 효과적이라고 보고하였다. 이는 0.1 M KOH에 가역 수소 전극(reversible hydrogen electrode, RHE) 대비 on-set 전위가 1.50 V까지로 기존의 희귀금속 산화물 촉매인 IrO₂/C와 유사한 결과를 보여주었다. Zhang 등¹³⁾은 산소 환원/발생을 위한 metal-free 촉매

를 보고하였다. N과 P가 동시에 도핑된 탄소의 OER에 대한 전류 밀도는 RuO₂보다 낮았지만 금속 촉매의 부재를 고려하였을 때 좋은 성능을 보여주었다. 특히 페로브스카이트는 알칼리/산성 분위기에서 높은 구조적 안정성과 지지체/촉매의 양방향 응용이 가능한 점 등으로 인하여 OER 촉매로서 큰 관심을 받고 있다. Suntivich 등¹⁴⁾은 molecular orbital principle을 통해 OER 촉매용 페로브스카이트의 최적화 방안을 제안하였고 이는 bulk electronic description에 기반하여 bulk의 다른 양론비 때문에 복잡한 표면화학을 고려해야만 한다고 언급하였다. Mefford 등¹⁵⁾은 페로브스카이트 표면의 산소 공극 결합으로 인한 전자 구조와 이온 확산율의 변화가 OER 활성에 대한 적절한 descriptor를 만드는 데 중요하다고 보고하였다. 이러한 다양한 이전 연구들에 비추어 볼 때 금속 나노입자를 페로브스카이트 표면으로 용리하여 OER 촉매를 제작할 시 높은 OER 활성도 및 금속 나노입자의 응집/탈착 현상을 억제하는 효과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 또한 카본을 지지체로 하는 기존 촉매 구조에서 카본 부식 반응에 의한 촉매의 탈착 현상 역시 억제할 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서는 금속 나노입자가 용리된 페로브스카이트를 OER 촉매로서 적용하여 분석하기 위하여 La_{0.43}Ca_{0.37}Ni_{0.06}Ti_{0.94}O_{3.6} (LCNT)를 고상법을 통해 합성하였고 이를 환원 공정을 통해 Ni 금속 나노입자를 용리하여 촉매를 제작하였다. 제작된 촉매는 알칼리인 환경에서 OER 반응에 대한 활성도와 내구성 분석을 시행하여 기존 NiO/C 또는 Ni/C 촉매와 비교분석을 진행하였다.

2. 실험

첫 번째로 perovskite 촉매를 제조하였는데 A-site deficient perovskite LCNT는 고상법에 의하여 제조되었다. 화학양론비에 따른 전구체 Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, St. Louis, MA, USA), CaCO₃ (Sigma-Aldrich), La₂O₃ (Sigma-Aldrich) 및 TiO₂ (Sigma-Aldrich)를 각각 500°C에서 수분을 증발시킨 후 칭량

하여 acetone (Sigma-Aldrich)에서 교반하였다. 교반된 전구체들은 2 cm 지름의 pellet 형태로 제조되었고 1,500°C에서 소결하여 최종 perovskite 소재를 제작하였다. 제작된 perovskite 소재는 900°C에서 5% H₂/Ar을 흘리며 10시간 동안 환원을 진행하여 Ni-exsolved LCNT를 제작하였다.

그리고 NiO/C 또는 Ni/C 촉매는 Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich)를 카본 담지체에 함침한 후 400°C에서 열처리를 통해 고정시켰다. Ni/C의 경우 고정 후 500°C에서 H₂ 가스를 공급하여 NiO를 Ni로 환원하였다.

이후 전기화학 촉매를 제조하였는데 촉매 분말과 탄소 지지체의 비율이 4:6이 되도록 이소프로필알코올(1 mL)에 혼합한 후 분산하여 촉매 슬러리를 제조하였다. 5% nafion 용액(50 µL)을 현탁액에 바인더로 첨가한 후 균일한 촉매 슬러리를 만들기 위하여 교반 및 초음파 분산 처리 과정을 3회 반복하였다.

세 번째로 전기화학 분석을 수행하였는데 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 기준 전극과 카운터 전극으로 사용하였다. OER에 대한 내구성은 O₂-saturated

0.1 M KOH를 활용하여 1.2-1.7 V_{RHE} 범위에서 scan rate 10 mV로 cyclic voltametry (CV)를 반복한 후 linear sweep voltametry (LSV)를 통해 분석하였다.

마지막으로 특성 분석을 수행하였다. 결정 구조에 대한 정보는 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer [XRD], Empyrean; Malvern Panalytical, Malvern, UK)로 얻었다. 화학양론비는 thermo-gravimetric analyzer (TGA, STA-780; Stanton Redcroft Ltd, London, UK) 및 energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX, JSM-5600; JEOL, Akishima, Japan)를 사용하여 추정하였다. 그리고 주사 전자 현미경(scanning electron microscope [SEM], JSM-6700F; JEOL)을 사용하여 Ni 나노입자와 perovskite 촉매를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

금속 나노입자가 용리된 perovskite 촉매 LCNT는 고상법(solid-state reaction)에 의해 제조되었으며 비표면적은 1.191 m²/g이다. 분말의 XRD 패턴은 Fig. 1에 나타내었으며 2차 상이 없는 사방정계 페로브스카이트 구조(Pbnm space group)를 보여준다.

LCNT의 격자 부피는 Table 1에서 231.4333 Å³로 나타났으며 기존 La_{0.43}Ca_{0.37}Ti₁O_{3-δ} (LCT)의 230.5454 Å³과 비교하여 높은 값을 보여준다. 이는 dopant인 Ni²⁺ (69.0 pm)가 기존 Ti⁴⁺ (60.9 pm)를 대체하면서 이온 반경 차이에 의해 나타난 결과로 사료된다.

Fig. 2는 합성된 LCNT와 Ni 나노입자가 용리된 perovskite 소재의 SEM 이미지를 보여준다. LCNT가 합성된 후에는 깨끗한 표면을 보여주지만 환원 공정을 거친 후 Ni 나노입자가 용리되면 표면에 약 20-30 nm

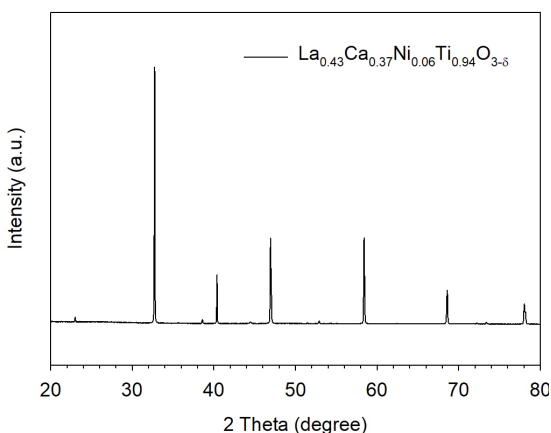


Fig. 1. XRD patten of LCNT prepared by solid state reaction

Table 1. Structural details of the sample through the Rietveld refinements based on XRD

Type	Cell parameters (Å)	Cell volumes (Å ³)	Rietveld refinements results
Ni	a=5.4733 b=5.4727 c=7.7263	231.4336	R _p =6.08% R _{wp} =7.95% R _{exp} =6.02% X ² =1.75

크기의 입자들이 고르게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있다. Table 2의 EDX 결과에서 Ni 금속 나노입자가 용리된 perovskite 소재의 양론비는 Ni이 Ti에 대한 몰비로 0.06 치환된 $\text{La}_{0.43}\text{Ca}_{0.37}\text{Ni}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_{3-\delta}$ 로 확인되었다.

OER 반응의 촉매 활성도는 O_2 -saturated 0.1 M KOH 용액에서 LSV로 측정하였다(Fig. 3). 초기 Ni 금속 나노입자가 용리되기 전 LCNT의 전류 밀도는 1.7 V에서 1.97 mA/cm^2 로 상당히 낮은 값을 보여주지만 금속 나노입자가 용리된 후에는 6.94 mA/cm^2 로 급격하게 증가하는 경향을 보여준다. 이러한 현상

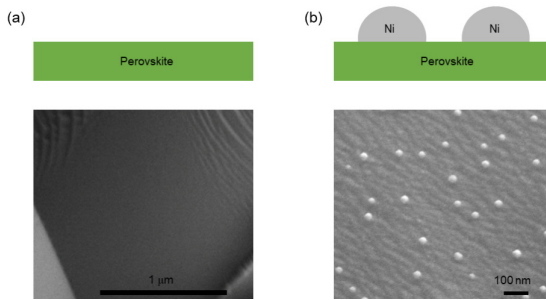


Fig. 2. SEM images of (a) as-synthesized LCNT and (b) Ni-exsolved LCNT

Table 2. EDX results of Ni-exsolved LCNT

Elements	Ca	Ti	Ni	La	Total
Atomic ratio	0.204	0.526	0.034	0.236	1

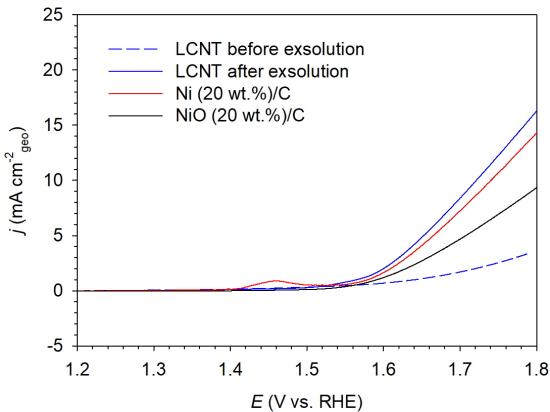


Fig. 3. OER activity of different catalysts in 0.1 M KOH solution

은 촉매 활성도에 주로 영향을 미치는 Ni 나노입자가 표면에 용리되어 OER 반응을 촉진시킨 결과라 할 수 있다. 또한 기준 촉매로서 20 wt.% Ni/C와 NiO/C의 전류 밀도인 7.32 mA/cm^2 와 4.98 mA/cm^2 보다 유사하거나 더 높은 결과를 보여주었다. 상당히 적은 0.06 mol% Ni 나노입자를 가짐에도 불구하고 20 wt.% Ni 또는 NiO 입자를 가지는 촉매와 비교하여 높은 값을 가지는 것은 metal-exsolution 기법의 저온형 전기화학 촉매로서 적용 가능성을 시사한다.

초기에 Ni 나노입자가 용리된 LCNT 촉매의 OER 활성도는 6.94 mA/cm^2 로 측정되었으나 1,500회 후에는 8.44 mA/cm^2 로 더욱 증가하였다(Fig. 4). 이렇게 증가된 OER 촉매 활성도는 4,000회를 진행하는

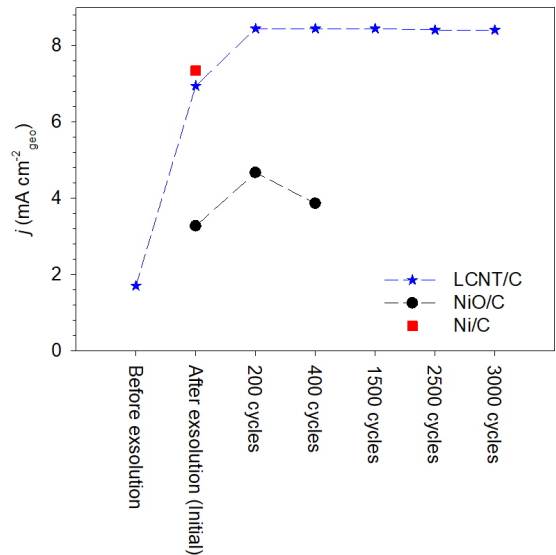


Fig. 4. OER stability of different catalysts in 0.1 M KOH solution

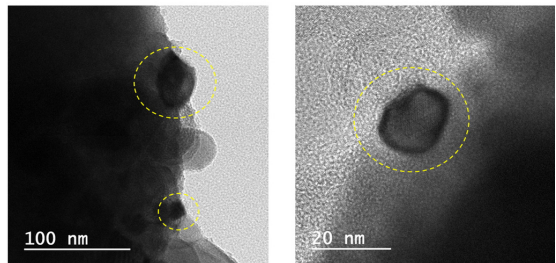


Fig. 5. TEM image of Ni-exsolved LCNT after 4,000 cycle OER

동안 유지되었으며 4,000회 후 열화율은 약 0.4%로 나타났다. 반면 NiO/C 촉매의 경우 초기 3.27 mA/cm²에서 200회 후 4.98 mA/cm²로 증가하였으나 400회가 지나면서 3.86 mA/cm²로 크게 감소하여 열화율은 약 24.4%로 측정되었다. 이 결과는 금속/카본 복합재의 고전압 범위에서 심각한 탄소 부식 현상으로 인하여 금속 탈착 현상이 가속화되어 400회 만에 24.4%의 열화율을 보여준 것으로 사료된다. 그러나 TiO₂ 기반 LCNT의 경우 내식성 재료로 카본의 부식이 발생하더라도 perovskite 지지체에 Ni 금속 나노입자가 금속 용리를 통해 격자 내부로부터 표면으로 강하게 고정되어 반응 중 금속 나노입자의 탈착 현상을 억제하였을 것으로 여겨진다. Fig. 5에서도 확인할 수 있듯이 4,000회 후에도 Ni 나노입자가 perovskite 표면에 강하게 고정되어 있는 것으로 보아 Ni의 금속 용리를 통한 metal/perovskite 복합 촉매는 OER 반응의 성능 및 내구성을 향상시키는 데 효과적인 방안 중 하나로 고려될 수 있다. 이후 촉매의 활성도를 증가시킬 수 있는 다양한 후속 연구들이 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 Ni 나노입자가 용리된 LCNT 소재를 OER 촉매로 적용하여 촉매 활성도 및 내구성에 대하여 분석하였다.

1) LCNT는 LCT 소재와 비교하여 이온반경이 큰 Ni의 치환으로 격자 부피가 증가하는 결과를 보여준다.

2) 용리된 Ni 나노입자의 크기는 20-30 nm로 확인되었다.

3) OER 촉매 활성도는 Ni 나노입자가 용리된 후 약 4배 정도 크게 향상되었으며 이는 기존 Ni/C와 NiO/C의 촉매 활성도와 비교하여 비슷하거나 높은 수준을 보여준다.

4) OER cycle test에서 NiO/C는 400회 만에 24.4%의 열화율을 보여주었지만 LCNT의 경우 4,000회 후에도 약 0.4%의 우수한 내구성을 보여주었다.

위의 결과들을 통해 금속 나노입자를 용리하여 금

속/세라믹 복합 촉매를 형성하는 방법은 저온형 전기화학 촉매에서도 촉매 활성도 및 내구성을 향상시킬 수 있는 하나의 방안이 될 수 있을 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2021R1A2C2092130).

References

1. J. H. Myung, D. Neagu, D. N. Miller, and J. T. S. Irvine, "Switching on electrocatalytic activity in solid oxide cells", *Nature*, Vol. 537, 2016, pp. 528-531, doi: <https://doi.org/10.1038/nature19090>.
2. 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", *Nature Communications*, Vol. 6, 2015, pp. 8120, doi: <https://doi.org/10.1038/ncomms9120>.
3. 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 Chemistry*, Vol. 5, 2013 pp. 916-923, doi: <https://doi.org/10.1038/nchem.1773>.
4. G. Tsekouras, D. Neagua, and J. T. S. Irvine, "Step-change in high temperature steam electrolysis performance of perovskite oxide cathodes with exsolution of B-site dopants", *Energy & Environmental Science*, Vol. 6, No. 1, 2013, pp. 256-266, doi: <https://doi.org/10.1039/C2EE22547F>.
5. K. Zeng and D. Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 36, No. 3, 2010, pp. 307-326, doi: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2009.11.002>.
6. 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 & Environmental Science*, Vol. 5, No. 7, 2012, pp. 7869-7871, doi: <https://doi.org/10.1039/C2EE22146B>.
7. A. Manabe, M. Kashiwase, T. Hashimoto, T. Hayashida, A. Kato, K. Hirao, I. Shimomura, and I. Nagashima, "Basic study of alkaline water electrolysis", *Electrochimica Acta*, Vol. 100, 2013, pp. 249-256, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.105>.
8. C. Hu, L. Zhang, and J. Gong, "Recent progress made in the

- mechanism comprehension and design of electrocatalysts for alkaline water splitting”, *Energy & Environmental Science*, Vol. 12, No. 9, 2019, pp. 2620-2645, doi: <https://doi.org/10.1039/C9EE01202H>.
9. 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”, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 4, No. 8, 2016, pp. 3068-3076, doi: <https://doi.org/10.1039/C5TA07586F>.
 10. T. Lee, J. Kim, K. Bae, C. Park, K. Kang, Y. Kim, and S. Jeong, “Study on oxygen evolution reaction of Ni-Zn-Fe electrode for alkaline water electrolysis”, *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 29, No. 6, 2018, pp. 549-558, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.6.549>.
 11. M. Song, H. Jung, H. Lee, Y. Choi, and S. Moon, “Synthesis and evaluation of Ir/TiO₂ OER catalyst for PEM water electrolysis”, *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 27, No. 5, 2016, pp. 471-477, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2016.27.5.471>.
 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”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 135, No. 23, 2013, pp. 8452-8455, doi: <https://doi.org/10.1021/ja4027715>.
 13. J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia, and L. Dai, “A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions”, *Nature Nanotechnology*, Vol. 10, 2015, pp. 444-452, doi: <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.48>.
 14. J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, and S. H. Yang, “A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles”, *Science*, Vol. 334, No. 6061, 2011, pp. 1383-1385, doi: <https://doi.org/10.1126/science.1212858>.
 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 La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} perovskite electrocatalysts”, *Nature Communications*, Vol. 7, 2016, pp. 11053, doi: <https://doi.org/10.1038/ncomms11053>.