



전이금속 이중층 수산화물 기반 산소발생반응 촉매 연구 동향

한다운^{1,2}, 박경배¹ 

¹ 한국생산기술연구원 기능성소재부품그룹

² 한양대학교 신소재공학과

Transition Metal-Based Layered Double Hydroxides for Oxygen Evolution Reaction Catalysts

Da-Un Han^{1,2} and Gyeongbae Park¹

¹ Functional Materials and Components Group, Korea Institute of Industrial Technology, Gangneung 25440, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

(Received April 16, 2024; Revised May 2, 2024; Accepted May 3, 2024)

Abstract: Oxygen evolution reaction is a critical bottleneck for the development of efficient electrochemical hydrogen production because of its sluggish reaction. Among various catalysts, transition metal-based layered double hydroxide has drawn significant attention due to their excellent catalytic properties and cost-effectiveness. This paper begins with basic crystal structures, and then conventional adsorbate evolution mechanism of layered double hydroxide. Strategies for enhancing catalytic properties based on adsorbate evolution mechanism and lattice oxygen mechanism that could surpass theoretical limit of adsorbate evolution mechanism are discussed. This paper ends with a brief discussion on the challenges and future directions of layered double hydroxide-based oxygen evolution reaction catalysts.

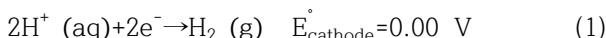
Keywords: Layered double hydroxide, Oxygen evolution reaction, Catalysts, Adsorbate evolution mechanism, Lattice oxygen mechanism

1. 서론

전 세계 에너지 수요가 증가함에 따라 석유, 천연가스, 석탄과 같은 화석연료의 사용이 급증하였고, 그 결과 화석 연료의 고갈과 탄소 배출에 의한 지구온난화는 심각한 문제로 부각되고 있다. 수소는 높은 에너지 밀도(140 MJ kg^{-1})를 가지고 있고, 장기간 저장이 용이한 무탄소 에너지(carbon free energy)로써 각광을 받고 있다 [1]. 하지만

현재 대부분의 수소는 화석연료, 바이오매스의 개질, 크래킹을 통해 생산되어 탄소 배출을 동반한다. 수전해(water electrolysis) 기술은 재생 가능 에너지(renewable energy)에 의해 생성된 전기에너지로 무한한 자원인 물을 전기분해하여 수소를 생산하는 기술로 탄소 배출이 없는 그린 수소를 생산하기 위한 방법 중 하나로 각광받고 있다 [2]. 수전해반응에서는 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER)과 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER)이 동시에 발생하며 아래와 같은 반응식으로 표현된다.

수소발생반응 (HER):

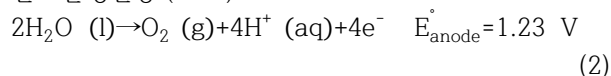


✉ Gyeongbae Park; gpark@kitech.re.kr

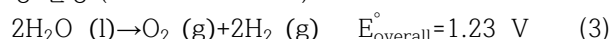
Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.

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.

산소발생반응 (OER):



총 반응 (overall reaction):



물을 전기분해하기 위해서는 이론적으로는 수소발생 반응 전극과 산소발생반응 전극 사이에 1.23 V의 전압이 필요하지만, 전기화학반응의 속도론적 제약으로 인해 추가적인 과전압(overpotential, η)이 필요하다. 특히, 산소는 4번의 양성자를 동반한 전자 전달(concerted proton-electron transfer) 과정을 통해 발생한다고 알려져 있으며, 2개의 전자가 이동하는 수소발생반응보다 느린 반응속도를 가진다. 따라서 수전해 과정의 효율은 산소발생반응의 속도에 의존한다고 볼 수 있다 [3]. 기존에는 산소발생반응 촉매로써 귀금속 기반의 RuO_x ($\eta=225 \text{ mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$ in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) [4], IrO_x ($\eta=320 \text{ mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$ in 0.1 M NaOH) [5]가 주로 사용되었으나, 가격이 비싼 단점이 있어 경제적인 비귀금속 기반 촉매에

대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Fe, Co, Ni, Mn 전이 금속 기반의 소재들이 우수한 산소발생반응 촉매 특성을 가지는 것으로 보고되었으며 [6-17], 특히 이중층 수산화물(layered double hydroxide, LDH)은 비표면적이 높고, 조성 제어가 용이할 뿐만 아니라 단원자 촉매의 안정적인 분산이 가능한 장점이 있어 [18], 다른 촉매 소재들(perovskites, metal oxides, spinels, Ruddlesden-Popper oxides, rock salt oxides, rutiles, high-entropy alloys)에 비해 우수한 산소발생반응 촉매 특성을 보인다 [$\eta=195$ (NiFe) [19], 232 (CoFe) [20], 324 (CoMn) [21] $\text{mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$ in 1 M KOH].

본 논문에서는 이중층 수산화물의 구조적 특징과 기존의 산소발생반응 촉매 기작인 흡착질 발생 기작(adsorbate evolution mechanism, AEM)에 대해 살펴본 뒤, 흡착질 발생 기작 기반 촉매 특성 향상 전략과 흡착질 발생 기작의 한계를 뛰어넘을 수 있는 격자 산소 기작(lattice oxygen mechanism, LOM)을 소개하고자 한다. 마지막으로 이중층 수산화물이 산소발생반응 촉매로써 활용되기 위해 직면하고 있는 몇 가지 도전적 과제 및 나아갈 연구 방향에 대해 간략히 논의해 보고자 한다 (그림 1).

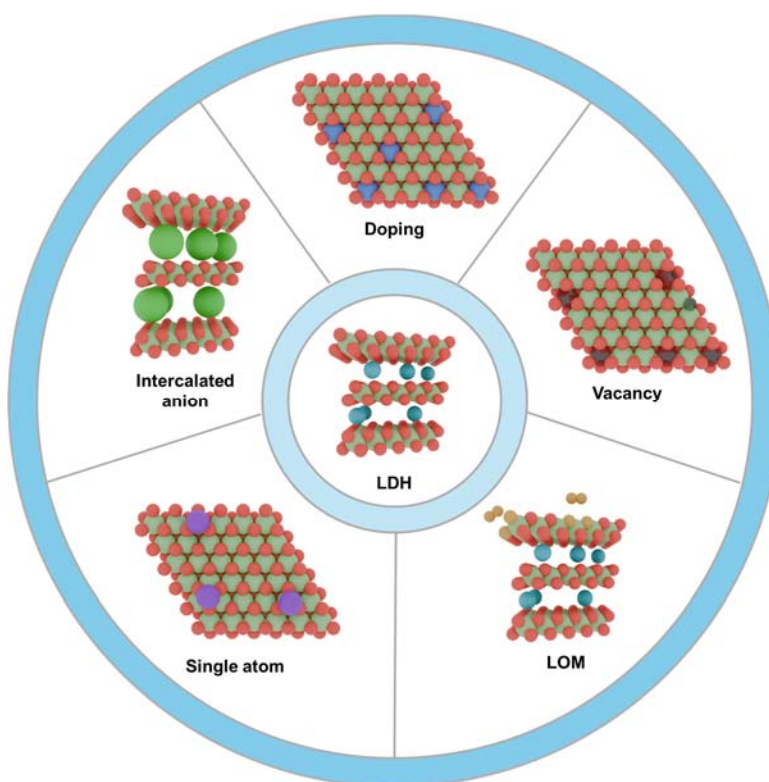


Fig. 1. Strategies for enhancing OER properties of transition metal-based layered double hydroxides.

2. 이중층 수산화물의 구조적 특징

이중층 수산화물은 우수한 산소발생반응 촉매 특성으로 2013년 이후 각광을 받고 있는 이차원(two dimension) 소재이다 [22]. 이중층 수산화물 나노시트(nanosheet)는 금속 이온(M)이 팔면체의 중심에 위치하고 각 꼭짓점에 산소 이온(O)이 위치하고 있으며, 팔면체들이 모서리를 공유하며(edge-sharing) 이어진 층(layer) 구조를 이루고 있다. 이중층 수산화물은 일반적으로 $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ 의 화학식으로 표현되며, $M^{2+}(OH)_2$ 브루사이트(brucite)층 내 일부 M^{2+} 이온(e.g. Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})이 M^{3+} 이온(e.g. Al^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{3+})으로 치환(substitution)된 형태이다. 여기서 발생하는 추가적인 양전하를 음이온(A^{n-} , e.g. NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , Cl^- , Br^-)이 층간에 intercalation되어 전하 균형(charge balance)을 유지하고 있다 [그림 2(a)] [23]. 이중층 수산화물 내 금속 양이온의 분포는 2008년 Sideris에 의해 보고되었다 [24]. $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ 이중층 수산화물에 대한 1H - ^{27}Al double-resonance와 ^{25}Mg triple-quantum magic angle spinning NMR 분석 결과, Mg:Al의 비율이 2:1 이상인 경우 Al이 규칙적으로 $Mg(OH)_2$ 매트릭스 내에 분포하고 있음이 확인되었다 [그림 2(b), (c)]. 이는 높은 산화수를 가지고 있는 Al^{3+} 간 정전기적 반발력으로

인해 밀접한 접촉(close contact)을 피하고자 함 때문이다. 따라서 이중층 수산화물은 $M^{2+}(OH)_2$ 매트릭스 내 M^{3+} 이온이 단원자 분산(single atomic dispersion)된 수산화물 고용체(hydroxide solid solution)로 여겨진다. 이론적으로는 M^{3+} - M^{3+} 간 밀접한 접촉만 피할 수 있는 범위에서 다양한 조성비를 가질 수 있으나 실험적으로는 대부분 $M^{2+}:M^{3+}$ 의 비율이 2 이상일 때 안정적인 이중층 수산화물 소재가 합성되고, $M^{2+}:M^{3+}=3:1$ 일 경우 가장 안정적인 구조가 형성된다고 알려져 있다 [25]. 즉 이중층 수산화물은 층내 금속 이온과 층간 음이온이 다양한 조성을 가질 수 있을 뿐 아니라 층내 금속 이온이 단원자 분산되어 있는 소재이다.

3. 이중층 수산화물의 OER 촉매 특성

3.1 산소발생반응 기작

일반적으로 이중층 수산화물 기반 산소발생반응 기작은 흡착질 발생 기작에 의해 설명된다. 흡착질 발생 기작은 4개의 단계로 구성되고 전체 산소발생반응의 과전압은 각 과정의 중간 생성물(intermediates)의 깁스 자유에너지(Gibbs free energy, ΔG)에 의해 결정된다. (i) 1개의 전자를 내놓으며 수산화이온이 표면 금속의 활성 자리

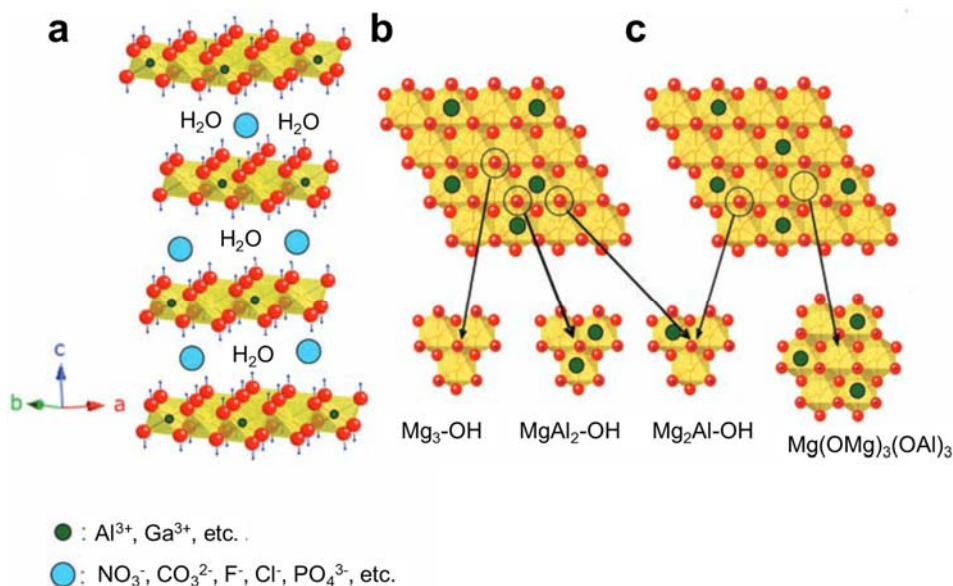


Fig. 2. Structure of layered-double hydroxides: (a) Schematic representation of the LDH structure. Crystal structure of $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ with (b) random and (c) ordered distribution of Al [reproduced with permission from AAAS (2021) Ref. 24].

(active site)에 흡착되며 M-OH를 형성하는 단계 (ΔG_1), (ii) M-OH에서 1개의 전자와 양성자가 동시에 제거되며 M-O를 형성하는 단계 (ΔG_2), (iii) 1개의 전자를 내놓으며 수산화이온이 결합하여 M-OOH를 형성하는 단계 (ΔG_3), (iv) M-OOH에서 1개의 전자와 H_2O , O_2 가 형성되며 초기 활성 자리를 형성하는 단계 (ΔG_4) [그림 3(a)] [26]. 일반적으로 실제 촉매(real catalyst)는 각 중간 생성물들과 촉매 표면과의 결합세기가 다르기 때문에 각 과정의 깁스 자유에너지의 차이가 존재한다 [27]. 예를 들어 $\Delta G_3 > \Delta G_1 = \Delta G_2 > \Delta G_4$ 의 관계를 가지는 촉매의 경우, M-OOH의 결합이 너무 약하기 때문에 M-OOH의 형성이 열화학적으로 가장 불안정한 단계임을 의미한다 [그림 3(b)]. 이러한 촉매에 표준 전극 전위(E°)보다 낮은 전극 전위(E_1)를 인가할 경우 ($E_1 - E^\circ < 0$), 모든 단계가 uphill이기 때문에 산소발생반응이 일어나지 않는다. 전극 전위가 증가하여 표준 전극 전위와 동일해질 경우 ($E_2 - E^\circ = 0$), (i), (ii), (iv) 단계는 $\Delta G_1 = \Delta G_2 = 0$, $\Delta G_4 < 0$ 이 되어 산소발생반응이 진행될 조건이 만족되었지만, 여전히 ΔG_3 는 양의 값을 가지고 있기 때문에 전체 반응은 진행되지 않는다. 산소발생반응이 진행되기 위해서는 모든 반응단계가 downhill이 될 수 있는 전극 전압(E_3)이 필요하다. 즉 M-OOH가 형성되는 단계(ΔG_3)가 과전압($\eta = E_3 - E^\circ$)을 결정하는 단계가 된다. 반면 이상 촉매(ideal catalyst)의 경우 $\Delta G_1 = \Delta G_2 = \Delta G_3 = \Delta G_4 = 1.23$ V이기 때문에 표준 전극 전위가 인가되었을 때 ($E_2 - E^\circ = \eta = 0$), uphill 반응이 모두 사라지게 된다. 따라서 흡착질 발생 기작을 따르는 실제 촉매의 각 과정의 깁스 자유에너지를 동

일하게 제어하는 것이 과전압을 낮추는 데 중요하다. 하지만 불행하게도 흡착질 발생 기작 기반 각 중간 생성물의 자유에너지는 아래와 같은 식으로 연관되어 있어 이들을 독립적으로 제어하는 것이 어렵다.

$$\Delta G_{HOO} - \Delta G_{HO} = 3.2 \pm 0.2 \text{ eV} \quad (4)$$

예를 들어, 산소가 너무 강하게 흡착되면 M-OOH의 형성이 어려워지고, 너무 약하게 흡착되면 M-OH에서 M-O로 변환되는 단계가 느려진다 [28]. 뒤에서는 i) 층내 이중원소 도핑, ii) 층내 공공 형성, iii) 층간 음이온 치환, iv) 단일자 귀금속 촉매와의 이중접합구조 형성을 통해 각 과정의 깁스 자유에너지 차를 줄인 연구 결과들에 대해 살펴보고, 중간 생성물의 자유에너지 관계[식 (4)]를 벗어날 수 있는 격자 산소 기작에 대해 살펴보고자 한다.

3.2 이중원소 도핑을 통한 OER 촉매 특성 향상

이중층 수산화물은 일반적으로 $M^{2+}(\text{OH})_2$ 매트릭스 내 M^{3+} 이온이 단원자 분산된 수산화물 고용체이지만 다양한 산화수를 가지는 금속 이온을 추가적으로 도핑함으로써 흡착질 발생 기작 각 단계의 깁스 자유에너지 차를 줄일 수 있다. 특히, 우수한 산소발생반응 촉매 특성을 보이고 있는 Ni, Fe, Co 기반 이중층 수산화물에 이중원소를 도핑하

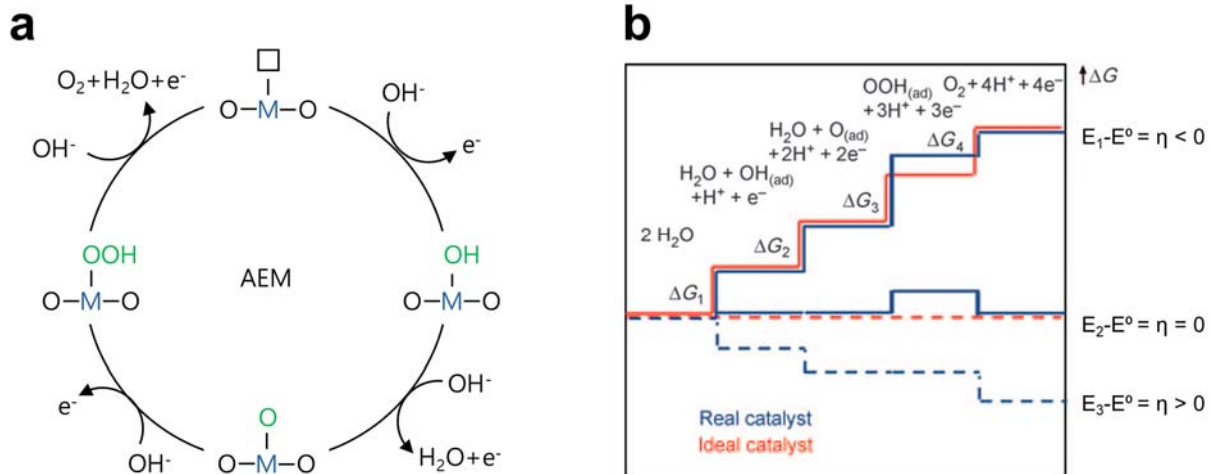


Fig. 3. (a) Adsorbate evolution mechanism (AEM) of oxygen evolution reaction mechanism for alkaline condition [reproduced with permission from Wiley-VCH GmbH (2023) Ref. 26] and (b) Gibbs free energy plot of reactive species and intermediates of oxygen evolution reaction [reproduced with permission from Wiley-VCH GmbH (2010) Ref. 27].

는 연구가 활발히 진행 중이다 [29-36].

Ni, Fe 기반 이중층 수산화물에 Co^{2+} 또는 Co^{3+} 를 도핑 하였을 시, 깁스 자유에너지 차이가 줄어들어 이상 촉매에 가까워지는 결과가 발표되었다 (그림 4) [37]. $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}=3:1$ 를 유지하며 NiFe (NiFe31), Co^{2+} -doped NiFe (NiCo²⁺Fe211), Co^{3+} -doped NiFe (NiCo³⁺Fe611) 이중층 수산화물을 공침법(coprecipitation)을 통해 합성하였다 [그림 4 (a), (b)]. 촉매 특성을 평가해 보았을 때, NiCo³⁺Fe611 ($\eta=249$ mV, Tafel slope=50.5 mV dec⁻¹)이 NiCo²⁺Fe211 ($\eta=264$ mV, Tafel slope=59.4 mV dec⁻¹), NiFe31 ($\eta=282$ mV, Tafel slope=78.4 mV dec⁻¹) 대비 가장 우수한 촉매 성능을 보였다 [그림 4(c)]. DFT+U 제일원리 계산을 통해 활성 자리, 반응 단계별 자유에너지 차를 구하였다 [그림 4(d)~(f)]. NiFe31, NiCo²⁺Fe211의 경우 모두 Fe가 활성 자리이며 각각 $\eta=0.572$, 0.481 V이었지만 NiCo³⁺Fe611의 경우 Co가 가장 활성이 높은 자리였으며 $\eta=0.413$ V로 가장 낮은 과전압 이론값을 보였다. Fe가 활성 자리일 경우 가장 높은 자유에너지 값은 M-O-OH가 형성되는 단계(ΔG_3)였지만 Co가 활성 자리일 경우 M-O가 형성되는 단계의 ΔG_2 가 가장 높은 값을 보였다. Ni, Fe 기반 이중층 수산화물에 V를 도핑했을 때에도 촉매 특성이 향상되는 결과를 보였다 (NiFeV : $\eta=195$ mV@20mA cm⁻²,

Tafel slope=42 mV dec⁻¹, NiFe : $\eta=249$ mV@20mA cm⁻², Tafel slope=49 mV dec⁻¹, NiV : $\eta=330$ mV@20mA cm⁻², Tafel slope= 72 mV dec⁻¹) [38]. Ni, Fe 기반 이중층 수산화물에 V를 도핑하였을 시 M-O가 형성되는 단계의 ΔG_2 가 1.89 eV (NiFe)에서 1.64 eV (NiFeV)로 낮아지기 때문인 것으로 분석되었다. 이중원소뿐만 아니라 동종원소를 도핑하였을 때에도 산소발생반응 촉매 성능이 개선된다. 앞에서 논의하였듯이 Ni, Fe 기반 이중층 수산화물에서는 Fe가 높은 활성을 보인다. 하지만 구조적 안정성 때문에 Fe의 양을 Ni의 절반 이상으로 높이지 못하는 한계가 있다. 따라서 Ni^{2+} 를 Fe^{2+} 로 치환한 경우 활성 Fe의 양을 최대화할 수 있기 때문에 뛰어난 촉매 특성($\eta=195$ mV@10mA cm⁻²)이 개선될 수 있음이 보고되었다 [19]. Fe^{2+} 가 도핑된 경우 M-O-OH가 형성되는 단계가 산소발생반응 전체의 병목 단계이며, Ni^{2+} 자리를 치환한 Fe^{2+} 가 가장 높은 활성 자리라는 것이 보고되었다.

양이온뿐만 아니라 음이온을 도핑함으로써 산소발생반응 촉매 특성을 개선시킬 수 있다. 주로 O와 같은 족에 위치한 S, Se, Te가 도펀트로 사용된다 [39-41]. 최근 Ni, Fe 기반 이중층 수산화물에 S를 도핑할 시 OH⁻ 자리에 S²⁻가 도핑되고, 그 결과 과전압(@100 mA cm⁻²)이 도핑 전 274 mV에서 239 mV로 감소된다는 결과가 보고되었다 [42]

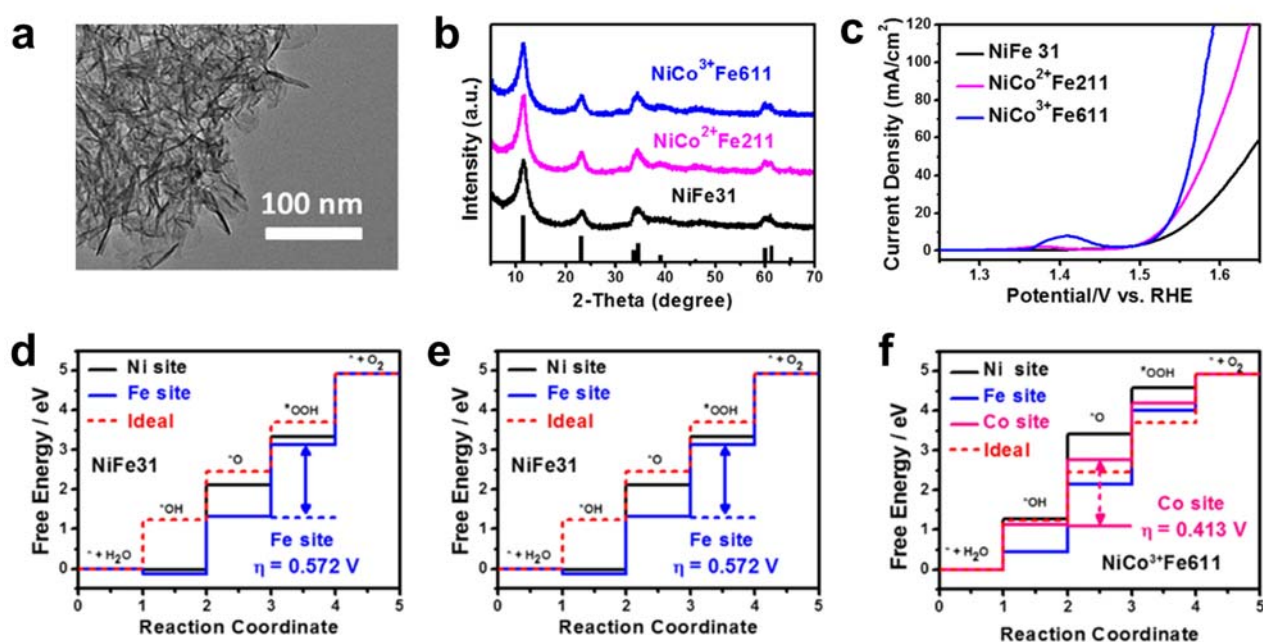


Fig. 4. Co^{2+} or Co^{3+} -doped NiFe layered double hydroxide: (a) TEM image of NiCo³⁺Fe611 layered double hydroxide, (b) XRD patterns, (c) linear sweep voltammetry polarization curve of NiFe31, NiCo²⁺Fe211, NiCo³⁺Fe611. Free energy plots of the OER process on (110) surface of (d) NiFe LDH, (e) Co^{2+} -doped NiFe LDH, and (f) Co^{3+} -doped NiFe LDH [reproduced with permission from Elsevier (2018) Ref. 37].

[그림 5(a)]. S^{2-} 를 도핑함으로써 전체 반응속도를 결정하는 M-OOH가 형성되는 단계의 자유에너지(ΔG_3)가 1.89 eV에서 1.52 eV로 감소함과 동시에 [그림 5(b)], d band center 값이 -3.41 eV에서 -3.30 eV로 페르미 준위에 가까워져 빠른 전하 이동이 가능해진 것이 산소발생반응 촉매 특성을 개선시킨 요인이었다 [그림 5(c)].

NiCo 기반 이중층 수산화물에 Te를 도핑함으로써 α 상을 안정화시켜 산소발생반응 촉매 특성을 개선할 수 있다 [43]. Te 도핑 전에는 α , β 상이 혼재하고 있지만 (α 상: 31%, β 상: 69%), Te 도핑 후 α 상이 안정화되었고 (α 상: 93%, β 상: 7%) [그림 6(a)], 과전압(@10 mA cm⁻²)은 258 mV에서 231 mV로 감소되었다. S가 도핑되었을 때와 동일하게, M-OOH가 형성되는 단계의 자유에너지(ΔG_3)가 반응속도 결정단계였으며, Te 도핑 전 2.44 eV에서 도핑 후 1.82 eV로 감소되었으며 [그림 6(b)], 페르미 준위 근처의 상태밀도가 증가하는 경향이 촉매 특성 개선 요인이라고 보고하였다 [그림 6(c)].

3.3 공공 형성을 통한 OER 촉매 특성 향상

공공(vacancy) 형성을 통해 산소발생반응의 중간 생성물과 촉매 표면의 결합세기를 제어하여 이상적인 촉매에 가까운 촉매를 만들 수 있다 [44,45]. NiFe 기반 이중층 수산화물에 Zn^{2+} 나 Al^{3+} 를 도핑한 뒤, 에칭(etching)을 통해 Zn^{2+}/Al^{3+} 공공을 형성하여 이상 촉매에 가까운 촉매를 합성하는 연구가 발표되었다 [46]. Zn^{2+} 나 Al^{3+} 가 NiFe 기반 이중층 수산화물에 도핑되었을 시 도핑되지 않은 NiFe 기반 이중층 수산화물보다 전기화학적 촉매 특성은 떨어졌지만 에칭을 통해 공공을 형성하게 되면 촉매 특성이 개선되는 경향을 보였다. 특히, Zn^{2+} 공공이 형성되었을 경우 공공이 존재하지 않는 NiFe 이중층 수산화물보다 우수한 산소발생반응 촉매 특성($\eta=200$ mV@20 mA cm⁻²)을 보였다. DFT 계산 결과 M-O가 형성되는 단계의 자유에너지(ΔG_2)가 가장 높은 값을 보였으며, Al^{3+} 공공이 있을 경우 0.86 eV였지만 Zn^{2+} 공공이 있을 경우 0.66 eV로 이상적인 촉매에 가까워졌다. 최근 CoNi 이중층 수산화물에 Ce

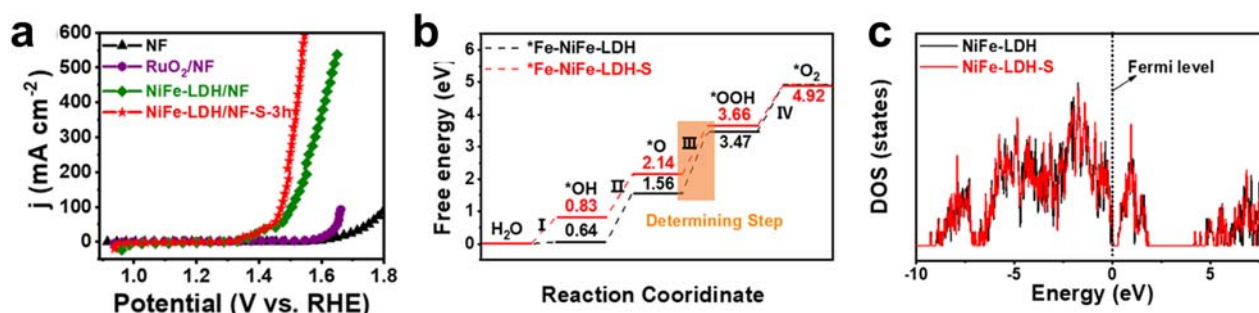


Fig. 5. S-doped NiFe layered double hydroxide: (a) Linear sweep voltammetry curves of Ni foam (NF), RuO₂/NF, NiFe-LDH/NF, and NiFe-LDH/NF-S-3h, (b) Gibbs free energy changes diagram, and (c) total density of states for the NiFe-LDH/NF, and NiFe-LDH/NF-S-3h [reproduced with permission from American Chemical Society (2022) Ref. 42].

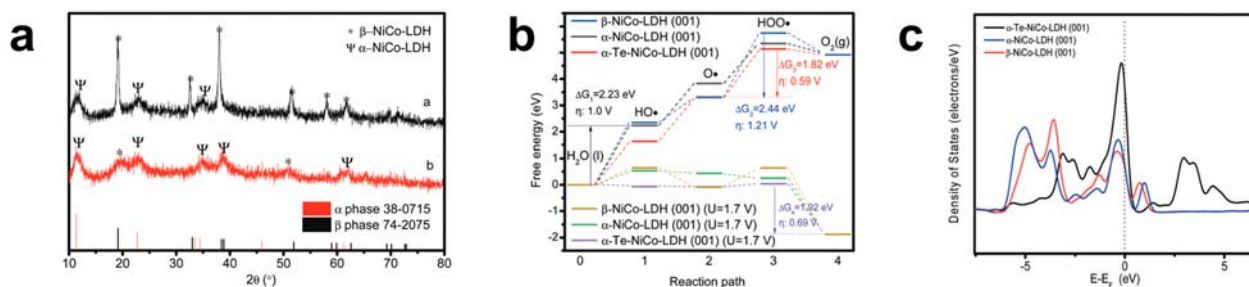


Fig. 6. Te-doped NiCo layered double hydroxide: (a) XRD patterns of NiCo-LDH (black) Te-NiCo-LDH (red), (b) Gibbs free energy changes diagram, and (c) Total density of states for α -NiCo-LDH, β -NiCo-LDH, and α -Te-NiCo-LDH [reproduced with permission from Royal Society of Chemistry (2022) Ref. 43].

를 도핑함으로써 산소 공공(oxygen vacancy, V_o) 형성을 유도하여 산소발생반응 촉매 특성을 향상시키는 결과가 발표되었다 [47]. 0, 1, 5, 10%의 Ce를 CoNi 이중층 수산화물에 도핑하였을 때 과전압은 각각 410, 380, 340, 395 mV, Tafel slope은 각각 221, 178, 130, 167 mV dec⁻¹로 5%의 Ce가 도핑되었을 시 가장 우수한 산소발생반응 촉매 특성을 보였다 [그림 7(a), (b)]. X-ray absorption spectroscopy 분석 시 5%의 Ce이 도핑되었을 때 산소 공공(oxygen vacancy)이 가장 많이 생기는 것이 확인되었다 [그림 7(c)]. 산소 공공은 $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$ 간 산화환원반응을 통해 형성되고, 이렇게 형성된 산소 공공은 electrophilic하기 때문에 OH^- 흡착 자리를 제공하고, 격자 산소의 이동도를 높여 전체 산소발생반응의 효율을 증가시켰다. 산소 공공과 Ce의 유무에 따른 산소발생반응 단계별 자유에너지 차이를 계산한 결과 모든 경우 OH 가 탈양성자화 $M-O$ 가 형성되는 단계가 속도 조절 단계(rate-limiting step)이며, 산소 공공이 있는 CoOOH (CoOOH V_o)와 산소 공공과 Ce이 동시에 존재하는 경우 (Ce-CoOOH V_o), ΔG_2 가 각각 1.97과 1.81 eV로 낮아졌기 때

문에 산소발생반응 촉매 특성을 향상시킬 수 있었다 [그림 7(d)].

이종원소 도핑을 통한 공공 형성 외에도 플라즈마 공정을 통해 공공을 형성시킬 수 있다. H_2O 플라즈마를 통해 CoFe 이중층 수산화물을 박리함과 동시에 O, Co, Fe 공공 형성을 유도하여 우수한 촉매 특성($\eta=232$ mV@10 mA cm⁻², Tafel slope: 36 mV dec⁻¹)을 구현하였다 [20]. Fourier-transformed extended X-ray absorption fine structure 분석 결과, Co- O_{OH} 배위수(coordination number)가 4.9에서 4.7로 감소하여 산소 공공이 발생함을 확인하였다. Co-M (M=Co or Fe)의 결합길이는 3.148 Å로 3.136 Å로 증가함과 동시에 배위수는 5.3에서 4.4로 감소하여 금속 공공도 함께 발생하는 것을 발견하였다. 우수한 촉매 특성은 형성된 산소, 금속 공공으로 인한 전하 이동 저항(charge transfer resistance)이 낮아졌기 때문이다. 수열합성된 FeCrCoNiCu 고엔트로피 이중층 수산화물에 Ar 플라즈마를 조사할 시, 이중층 수산화물이 박리됨과 동시에 산소 공공이 형성되었다 [48]. XPS 분석 결과, Fe, Cr, Ni, Cu의 결합에너지는 큰 변화가 없었지만 Ar 플

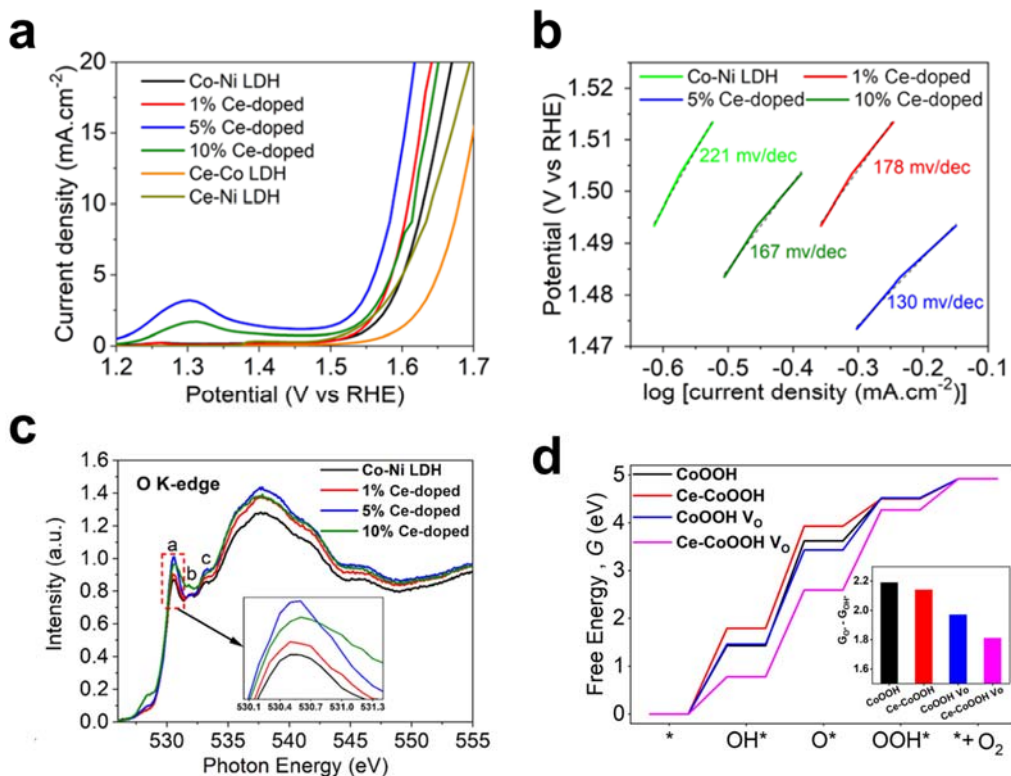


Fig. 7. Ce-doped CoNi LDH with O vacancy: (a) Linear sweep voltammetry curves, (b) Tafel plots of Ce-Co-Ni LDH OER catalysts, (c) ex-situ near-edge X-ray absorption fine structure spectra for the oxygen K-edge, and (d) free-energy diagram for the OER [reproduced with permission from American Chemical Society (2023) Ref. 47].

라즈마의 환원 분위기로 인해 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 의 비율이 2.1에서 3.0으로 증가하였다. Co의 산화수 변화에 의해 산소 공공이 형성되었고, 형성된 산소 공공으로 인해 이중층 수산화물의 결정성은 감소하였다. 산소 공공 형성으로 인해 전하 이동 저항은 112.8Ω 에서 15.7Ω 으로 감소하였고, 그 결과 산소발생반응 과전압($@10 \text{ mA cm}^{-2}$)은 430 mV 에서 330 mV 로 감소하였다. Wang 그룹에서는 저온 플라즈마를 도입하여 NiMn 이중층 수산화물을 박리함과 동시에 산소 공공 형성을 유도하였다 [49]. 저온 플라즈마 처리 중 생성된 전자가 이중층 수산화물 층간의 H_2O 분자를 이온화시켜 H^+ 와 $\text{HO}\cdot$ 라디칼을 형성하고 ($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}\cdot$

$+2\text{e}^-$), 생성된 H^+ 가 층간의 CO_3^{2-} 이온과 반응하여 CO_2 가스가 발생하며 박리되었다 ($\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). 동시에 전자가 직접 이중층 수산화물 층내의 M-OH와 반응하여 산소 공공이 형성되었다 ($\text{M-OH} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{M}\cdot$) [그림 8(a)]. 산소 공공 형성으로 인해 이중층 수산화물의 결정성은 플라즈마 처리 시간에 따라 감소하는 경향을 보였다 [그림 8(b)]. 플라즈마 처리 시간에 따른 XPS 분석을 진행한 결과, Ni^{2+} 는 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 Ni^{3+} 로 산화가 진행되었고 [그림 8(c)], Mn의 결합에너지와 산화수는 변하지 않았다 [그림 8(d)]. $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 의 비율이 초기 0.413에서 플라즈마 처리 후 0.511로 증가하였고, 그에 따

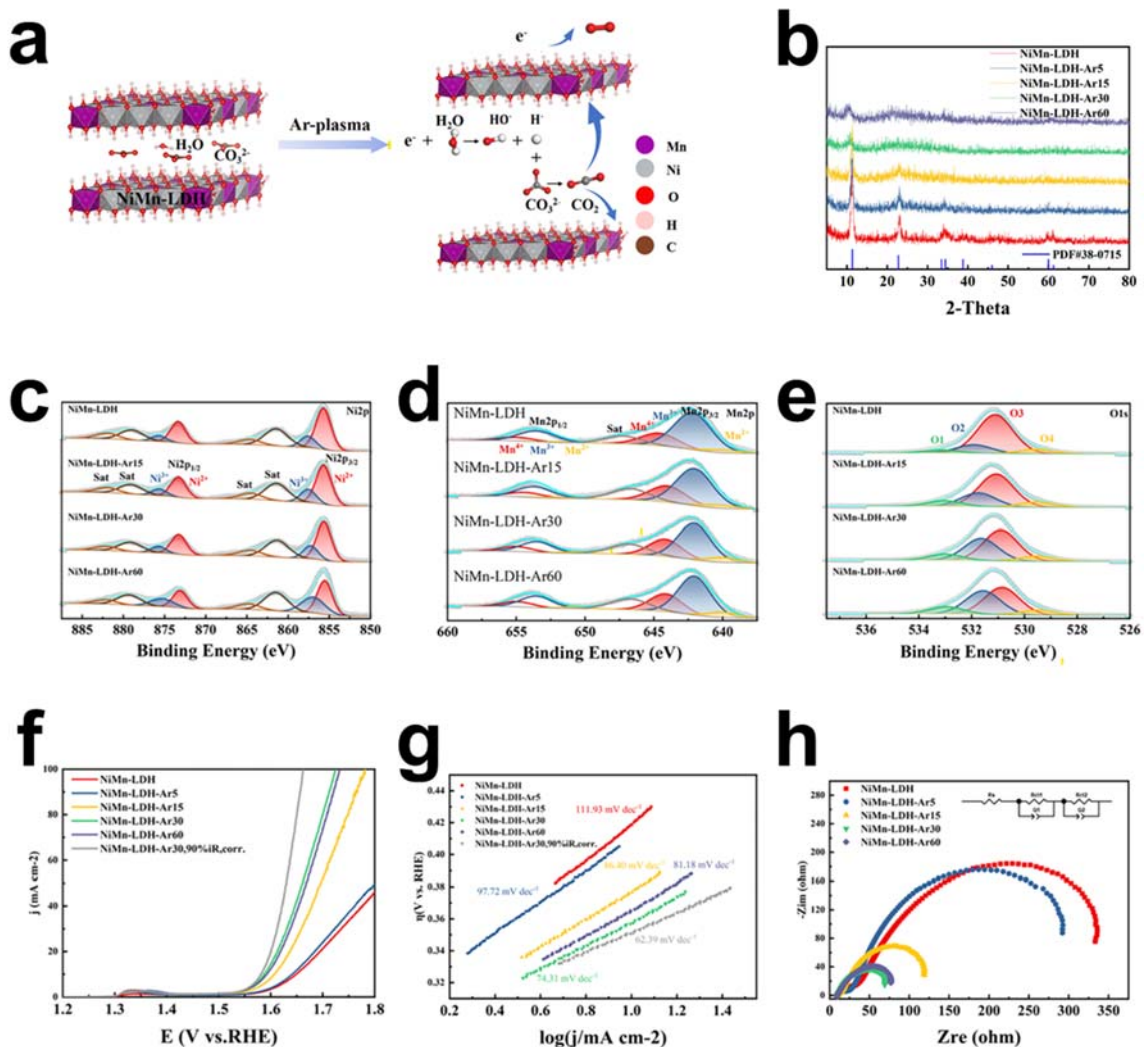


Fig. 8. Cold plasma-treated NiMn layered double hydroxide: (a) Illustration of exfoliation mechanism of NiMn layered double hydroxide by cold plasma treatment, (b) XRD patterns of NiMn layered double hydroxide with different plasma treatment duration. High resolution XPS spectra of (c) Ni 2p, (d) Mn 2p, and (e) O 1s of bare and plasma-treated NiMn layered double hydroxides (f) LSV curves, (g) Tafel slopes, and (h) EIS plots of bare and plasma-treated NiMn layered double hydroxide [reproduced with permission from Elsevier (2023) Ref. 49].

라 산소 공공의 농도가 증가하는 경향을 보였다 [그림 8(e)]. 플라즈마 처리 후 산소발생반응 과전압(@50 mA cm⁻²)은 583 mV에서 431 mV로 감소하였으며 [그림 8(f)], 낮은 Tafel slope (60.1 mV dec⁻¹)을 보였다 [그림 8(g)]. 우수한 산소발생반응 촉매 특성은 박리와 산소 공공 형성을 통한 빠른 전자 전달에 기인한다고 보고하였다 [그림 8(h)].

3.4 층간 이온 치환을 통한 OER 촉매 특성 향상

흡착질 발생 기작에서는 단계적인 탈양성자화 반응이 진행되기 때문에 높은 산화수를 가지는 금속 활성 자리가 안정화되는 것이 중요하다. 이중층 수산화물은 층간에 intercalation된 음이온이 브루사이트(brucite)층의 전하와 균형을 이루고 있는 구조적 특성으로 층간에 intercalation된 음이온을 제어함으로써 촉매 특성을 제어할 수 있다. Br⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻와 같은 무기 이온 외에도 dodecyl sulfate, formamide, dicarboxylic acid (suberic acid, adipic acid, succinic acid 등)과 같은 유기 분자들도 층간에 intercalation시켜 산소발생반응 촉매 특성을 개선한 연구가 발표되었다 [50-53]. Ni(NO₃)₂, NiCl₂, NiSO₄ 용액에 철 분말을 분산시킨 뒤 펄스 레이저 어블레이션(pulsed laser ablation)을 통해 NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻가 intercalation된 NiFe 이중층 수산화물을 합성하였고, NO₃⁻가 intercalation된 NiFe 이중층 수산화물을 BF₄⁻, Cl⁻, ClO₄⁻, CO₃²⁻, C₂O₄²⁻, F⁻, I⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ 용액에서 교반하여 층간 이온을 치환하였다 [54]. XRD 분석을 통해 층간 거리를 도출하였다 [그림 9(a)]. 비구형의 이온들은 층간에 다양한 각도와 배치로 intercalation되기 때문에 이온의 크기와 층간 거리 사이의 관계를 명확히 확인하기 어려웠지만 구형의 이온(F⁻, Cl⁻, I⁻)들에 대해서는 이온의 크기가 커질수록 층간 거리가 커지는 경향을 보였다 [그림 9(b)]. CO₂가 없는 분위기와 대기 중에서 흑연 전극을 대조군으로 촉매 특성을 측정하였다. 흑연 전극은 CO₂가 없는 분위기와 대기 중 촉매 특성이 크게 다르지 않았으나 NiFe 이중층 수산화물의 경우 대기 중에서의 촉매 특성이 모두 비슷한 수준으로 대기 중 CO₂에 의해 CO₃²⁻가 intercalation된 이중층 수산화물로 변환되는 것이 확인되었다 [그림 9(c)]. 측정된 과전압과 층간 거리 사이의 관계는 존재하지 않았으나 [그림 9(d)], 층간 음이온의 짝산의 pK_a와 sigmoidal 관계(중간 값: 3.4±0.7)가 있는 것이 확인되었다 [그림 9(e)]. 층간 음이온의 짝산의 pK_a에 따라 산소발생반응에 필요로 하는 Ni와 Fe의 산화수를 안정화하는 능력이 달라진다고 설명하

였다. Sun 그룹에서는 산소발생반응의 과전압은 층간 음이온의 짝산의 pK_a 값이 아닌 redox potential에 의해 결정된다고 보고하였다 [55]. 동일한 NiFe 이중층 수산화물에 I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻, CO₃²⁻, S₂O₈²⁻, S₂O₃²⁻, SO₃²⁻, ClO₄⁻, ClO₃⁻, ClO₂⁻, ClO⁻, HPO₃²⁻, H₂PO₂⁻, NO₂⁻, C₂O₄²⁻ 이온들을 intercalation시킨 뒤 과전압과의 관계를 분석하였다. 염소 산소산 이온의 경우, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻가 intercalation되었을 때 개시 전압(onset potential)은 각각 1.51, 1.53, 1.55, 1.55 V이고, H₂PO₂⁻의 경우 가장 낮은 개시 전압(1.45 V)과 높은 안정성(34,000초 구동 후 전류 밀도 감소: <10%)을 보였다. 층간에 intercalation된 음이온의 환원력(reducing ability)이 강할수록 더 많은 전자를 활성 금속에 전달할 수 있기 때문에 높은 산화수를 안정화하는 데 유리하고, 따라서 우수한 촉매 특성을 가진다고 보고하였다.

3.5 단원자 귀금속 촉매를 통한 OER 촉매 특성 향상

전이금속 기반 이중층 수산화물 OER 촉매에 단원자 귀금속 촉매를 로딩할 시, 귀금속 촉매의 사용량을 줄이면서 시너지가 발생하여 촉매 특성이 극대화된다. CoFe 이중층 수산화물에 Ru 단원자 촉매를 로딩할 시 M-OOH가 형성되는 단계의 깃스 자유에너지(ΔG₃)가 1.94 eV에서 1.52 eV로 감소하여 η=198 mV (@10 mA cm⁻²), 39 mV dec⁻¹의 Tafel slope을 가지는 우수한 촉매를 합성하였다 [56]. NiFe 이중층 수산화물에 Pt 단원자 촉매를 도입하게 되면 Pt-O-Ni/Fe 결합이 형성되고, 전기음성도가 높은 Pt로 인해 Ni의 전자구름밀도가 감소하고, 이로 인해 M-O가 형성되는 단계의 깃스 자유에너지 (ΔG₂)가 감소하여 촉매 특성이 향상될 수 있었다 [57]. NiFe 이중층 수산화물에 Au 단원자 촉매를 도입하게 되면 Au에서 LDH로 전하 이동이 일어나 0.4 wt%의 Au만 사용되었음에도 η=237 mV의 우수한 특성을 보였다 [58]. Au 단원자 촉매가 없을 시에는 M-O가 형성되는 단계(ΔG₂)가 반응속도 결정단계였지만, Au 단원자 촉매가 존재할 시에는 M-OOH가 형성되는 단계(ΔG₃= 1.41 eV)가 반응속도 결정단계가 되어 이상적인 촉매에 가까워진 결과를 보고했다.

Yi Cui 그룹은 Ir 단원자 촉매를 NiFe 이중층 수산화물에 도입하여 낮은 과전압(η=183 mV@10 mA cm⁻²)과 장기 안정성을 확보한 촉매를 구현하였다 [59]. Ni₉Fe 이중층 수산화물을 합성한 뒤 IrCl₃(H₂O)₃와 혼합하여 액체 질소에서 급냉하여 얼린 뒤 자외선 조사를 통해 Ir 단원자 촉매를 로딩하였다 [그림 10(a)]. STEM 분석을 통해 Ir이 단

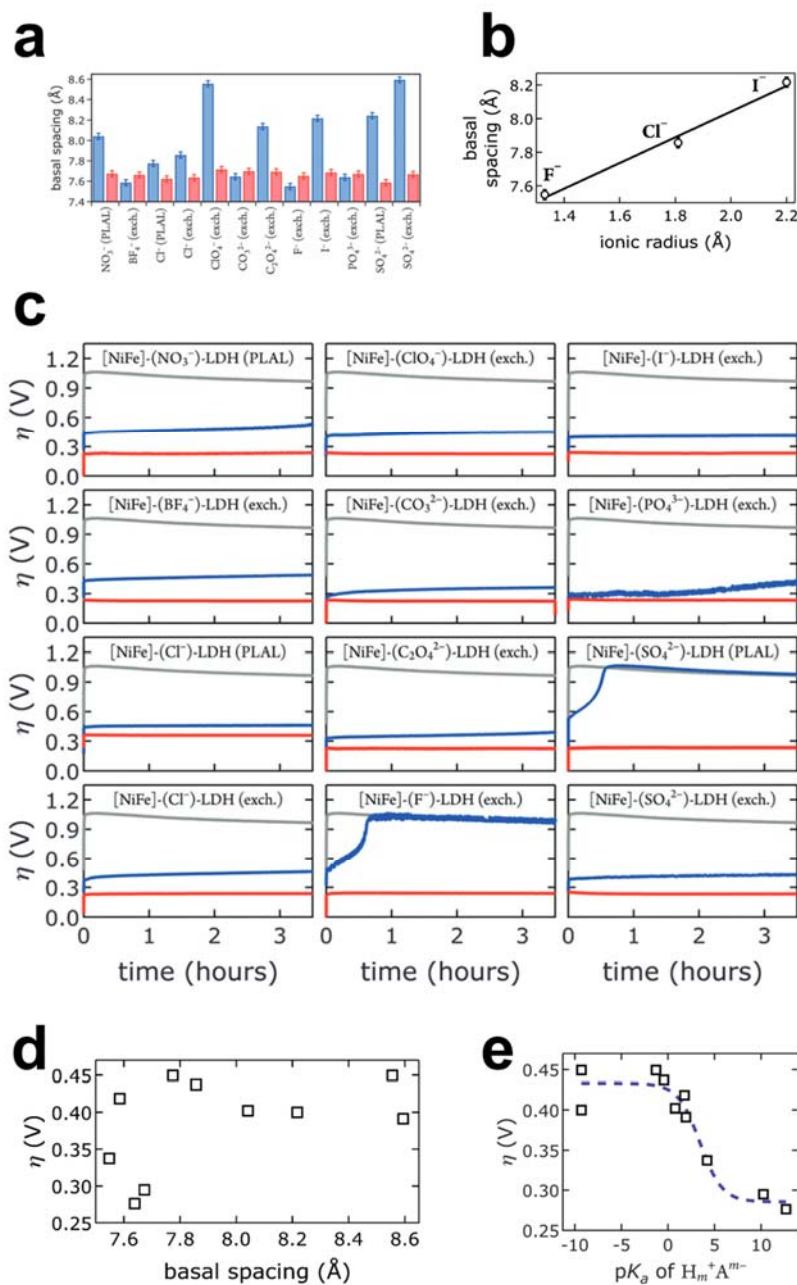


Fig. 9. The effect of intercalated anions in NiFe LDH: (a) Basal spacing of NiFe LDH with different interlayer anions, (b) correlation of ionic radii of intercalated halogen anions, (c) constant current electrolysis of NiFe LDH with different interlayer anions, (d) relation between overpotential and basal spacing of different interlayer anions, and (e) relation between overpotentials and pK_a of conjugate acids of interlayer anions [reproduced with permission from Royal Society of Chemistry (2016) Ref. 54].

원자 형태로 분포하고 있음을 확인하였다 [그림 10(b)]. Ir 양이 증가함에 따라 더 많은 활성 자리가 형성되기 때문에 촉매 특성은 개선되었지만 과량의 Ir이 첨가될 시(10%) Ir 클러스터(cluster)가 형성되어 촉매 활성이 떨어지는 거동을 보였다 [그림 10(c)]. 향상된 산소발생반응 촉매 특성은

Ir 단위자 촉매의 높은 산화수에 기인되었다. X-ray absorption fine structure fitting을 통해 Ir이 단위자 촉매 형태로 로딩되었을 경우, 개방회로(open circuit) 상태에서는 Ir의 산화수가 IrO₂와 비슷한 +4였지만, 1.45 V (vs RHE)를 인가하면 +5.3으로 산화수가 증가하였다. 반면 Ir

이 NiFe 이중층 수산화물 내에 도핑되었을 경우 전압 인가 여부에 무관하게 산화수는 +4였다. Rutile IrO_2 의 (110)면 (IrO_2), NiFe 이중층 수산화물의 (100)면 (NiFe), Ir이 도핑된 NiFe 이중층 수산화물의 (100)면 (NiFeIr), Ir 단일자 촉매가 올라간 NiFe 이중층 수산화물 (100)면 (NiFeIr SAC) 모델을 기반으로 [그림 10(d)], 산소발생반응 단계별 깃스 자유에너지를 계산하였을 때 NiFeIr SAC 가 가장 이상적인 촉매와 유사한 거동을 보였다 [그림 10(e)]. Ir이 포함된 촉매의 경우, 흡착질 발생 기작의 중간 생성물 간 깃스 자

유에너지 관계($\Delta G_{\text{HOO}} - \Delta G_{\text{HO}} = 3.2 \pm 0.2 \text{ eV}$)보다 이상적인 촉매에 가까운 관계식, $\Delta G_{\text{HOO}} = 0.9 \Delta G_{\text{HO}} + 2.8 \text{ eV}$ 을 가짐을 보고했다 [그림 10(f)].

3.6 격자 산소 기작(lattice-oxygen-mediated mechanism, LOM)을 통한 OER 촉매 특성 향상

단일 금속 자리에서 산소가 발생하는 흡착질 발생 기작과 달리 2개의 이웃한 금속 자리에서 산소발생반응이 일어

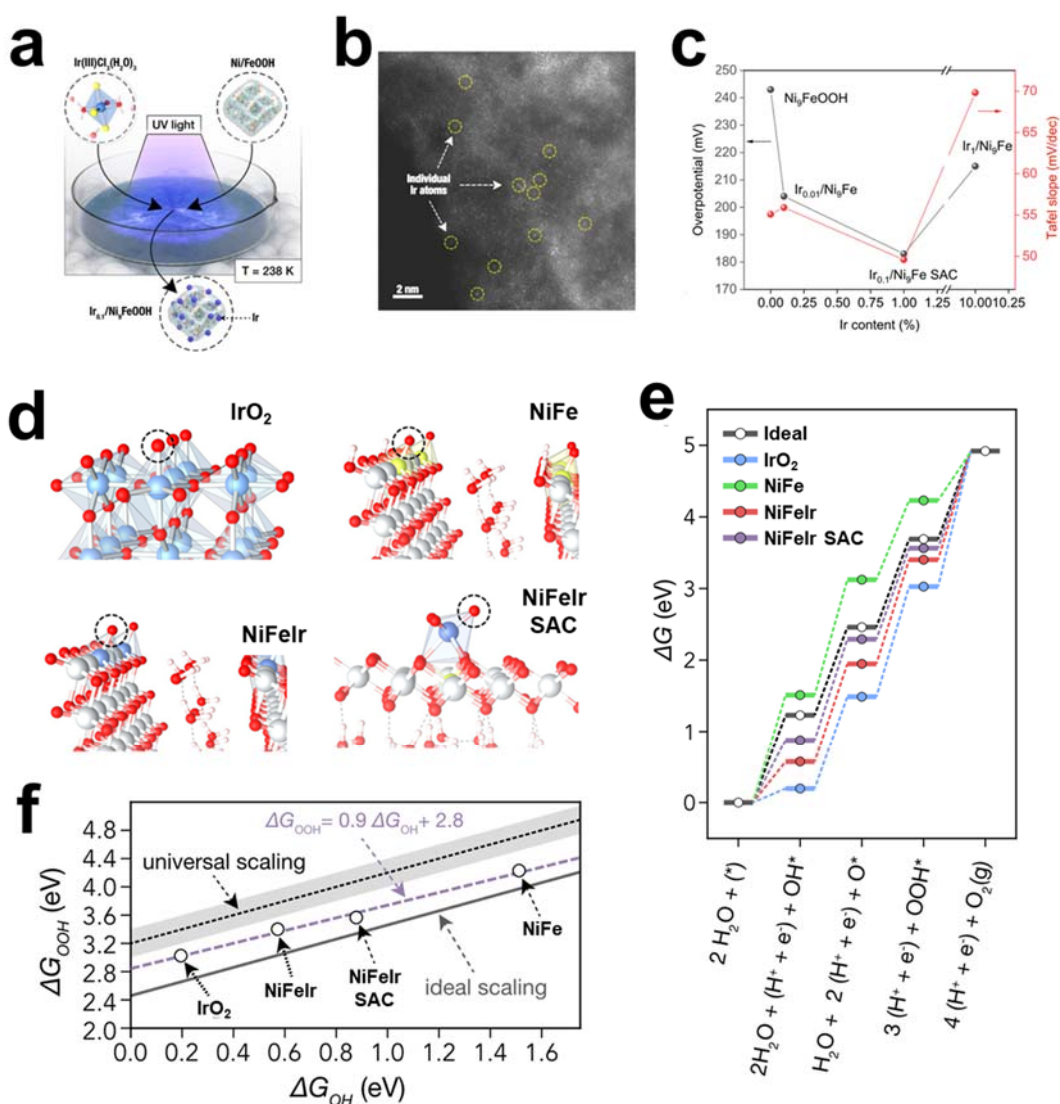


Fig. 10. Ir single atom anchored NiFe layered double hydroxide: (a) Preparation process, (b) HAADF-STEM image, and (c) overpotential at 10 mA cm^{-2} and Tafel slopes of Ir single atom anchored NiFe layered double hydroxide. (d) Structural models, (e) free energy diagram, and (f) improved ΔG_{HOO} to ΔG_{HO} scaling relative to the universal and ideal scaling lines of IrO_2 , NiFe LDH (NiFe), Ir-doped NiFe LDH (NiFeIr), Ir single atom anchored NiFe LDH (NiFeIr SAC) [reproduced with permission from Proceedings of the National Academy of Sciences (2021) Ref. 59].

나는 격자 산소 기작이 제시되었다. (i) M-OH와 OH⁻ 사이에서 탈양성자화(deprotonation) 반응이 일어난 뒤 (ii) O-O 결합이 형성되고, (iii) 산소가 발생하는 단계를 거친다 [그림 11(a)]. 따라서 M-OOH가 형성되는 단계를 거치지 않기 때문에 중간 생성물의 자유에너지 연관성에서 벗어날 수 있다. 주로 페로브스카이트(perovskite) [60–62], 스피넬(spinel) [63] 산화물에서 보고되고 있었으나, 최근 전이금속 기반 이중층 수산화물 소재에서도 LOM 기작을 통한 산소발생반응이 일어난다고 보고되고 있다 [64–66]. Chen 그룹에서는 ¹⁸O 동위원소를 사용하여 NiFe 이중층

수산화물에서 격자 산소가 반응에 참여하는 것을 확인하였고, 0.1%의 Mo를 도핑할 시 산소 공공 형성을 유도하여 격자 산소 기작을 통한 산소 발생이 증가하는 것을 보고했다 [그림 11(b)] [67]. Mo이 도핑될 시 10, 100 mA cm⁻²의 전류 밀도에서의 과전압이 각각 242, 290 mV로 도핑되지 않을 시보다 크게 감소했고 [그림 11(c)], 낮은 Tafel slope (23 mV dec⁻¹)을 보였다 [그림 11(d)]. 전류 밀도 10 mA cm⁻²에서 60시간 동안 장기 구동하였을 시, RuO₂보다 우수한 장기 안정성을 보였다 [그림 11(e)]. ¹⁸O 동위원소를 포함한 전해질 용액에서 촉매를 활성화시켜 ¹⁸O-NiFe 기

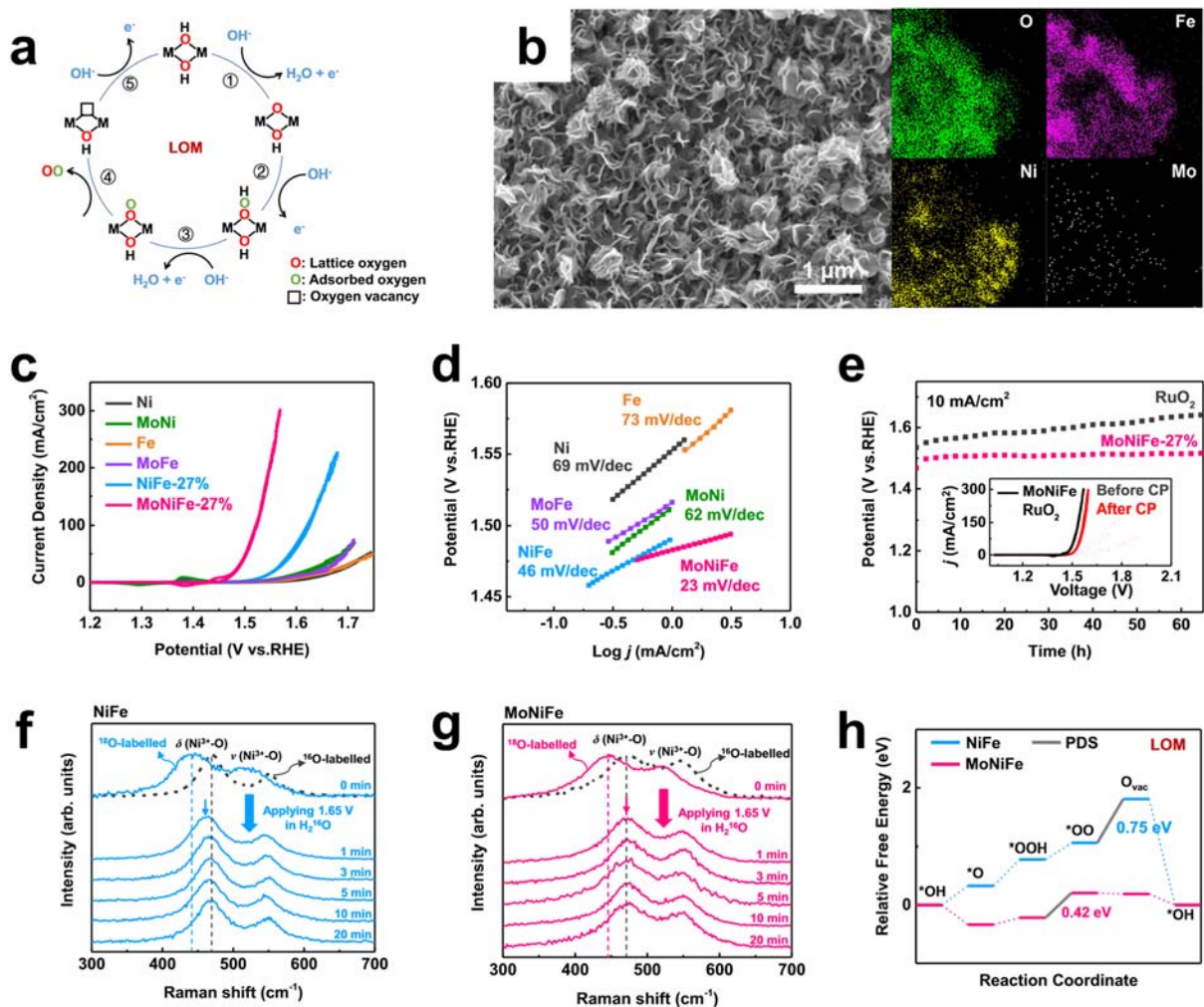


Fig. 11. Lattice oxygen-mediated mechanism of Mo-doped NiFe LDH: (a) Schematic illustration of LOM on NiFe and Mo-doped NiFe LDH, (b) SEM image and EDS mapping for Mo-doped NiFe LDH, (c) cyclic voltammetry polarization curves, (d) Tafel curves of Ni, MoNi, MoFe, NiFe, Mo-doped NiFe LDH, and (e) chronopotentiometry curves at the current density of 10 mA cm⁻² for Mo-doped NiFe LDH and commercial RuO₂ (the inset shows the corresponding cyclic voltammetry polarization curves before and after chronopotentiometry measurement). Quasi in-situ Raman spectra of (f) ¹⁸O-NiFe LDH and (g) ¹⁸O-Mo-doped NiFe LDH. (h) Gibbs free energy diagrams of LOM pathway on NiFe and Mo-doped NiFe LDH [reproduced with permission from Proceedings of the Springer Nature (2022) Ref. 67].

반 이중층 수산화물을 형성한 뒤 H_2^{16}O 전해질에서 촉매를 구동하며 라만 분광 분석(quasi insitu Raman spectroscopy)을 진행하여 격자 산소 기작을 확인하였다 [그림 11(f), (g)]. 산소 원자의 질량 차이로 인한 진동 모드(vibration mode) 변화로 ^{18}O -NiFe 기반 이중층 수산화물의 경우, ^{16}O -NiFe 기반 이중층 수산화물에 비해 라만픽이 낮은 파수 쪽으로 이동하였다. 시간에 따른 라만픽 변화를 분석한 결과, Mo가 도핑된 NiFe 이중층 수산화물의 경우 1분 내에 ^{16}O -NiFe 기반 이중층 수산화물의 라만픽 위치로 이동하였지만 Mo가 도핑되지 않은 NiFe 이중층 수산화물의 경우 20분 후 ^{16}O -NiFe 기반 이중층 수산화물의 라만픽 위치로 되돌아갔다. 즉 두 촉매 모두 격자 산소 기작을 통해 산소를 발생시키지만 Mo가 도핑된 NiFe 이중층 수산화물의 경우가 더 빠른 격자 산소와 전해질 간 산소 교환 속도를 가졌다. Mo가 도핑되지 않은 NiFe 이중층 수산화물의 경우, O_2 가 탈착되는 단계가 포텐셜 결정단계(0.75 eV)였지만 Mo가 도핑된 NiFe 이중층 수산화물의 포텐셜 결정단계는 OOH의 탈양성자반응을 통해 OO를 형성하는 단계로, 0.42 eV의 낮은 포텐셜 장벽(potential barrier)을 가지고 있음을 밝혔다 [그림 11(h)].

4. 결론

본 논문에서는 전이금속 기반 이중층 수산화물의 구조적 특성, 흡착질 발생 기작과 흡착질 발생 기작 기반 산소 발생반응 촉매 특성 향상을 위한 연구 결과들을 소개하였다. 추가적으로 흡착질 발생 기작 기반 촉매의 한계를 뛰어넘을 수 있는 격자 산소 기작에 대해 살펴보았다. 4단계로 구성된 흡착질 발생 기작 기반 이상적인 촉매는 각 단계의 깃스 자유에너지 차이가 없는 것이다. 불행하게도, 실제 촉매는 각 단계의 깃스 자유에너지 차이가 존재하고, 그중 가장 큰 자유에너지 차가 전체 산소발생반응의 과전압을 결정하게 된다. 이중층 수산화물 층내 이중 양/음이온의 도핑이나 공공 형성을 통해 추가 흡착 자리 형성, 배위 환경 제어, 전자구름밀도 변화를 유도해 각 단계의 깃스 자유에너지 차이를 줄일 수 있다. 또한 전하 균형을 위해 이중층 수산화물의 층간 intercalation된 음이온을 교환함으로써 음이온의 pK_a 또는 환원력을 제어하여 산소발생반응 촉매 특성을 향상시킬 수 있다. 단원자 귀금속 촉매를 활용하면 귀금속의 사용량을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라 단원자 귀금속 촉매와 전이금속 기반 이중층 수산화물의 전자구름밀도, 산화수 제어를 통해 고효율 촉매를 구현할 수 있고, 흡착질 발생 기작 기반 비례 관계보다 더

낮은 비례 관계를 얻을 수 있다. 마지막으로 M-OOH 중간 생성물을 형성하지 않음으로써 흡착질 발생 기작의 이론적 한계를 뛰어넘을 수 있는 격자 산소 기작 사례에 대해 살펴보았다.

그럼에도 불구하고 우수한 산소발생반응 촉매를 설계하고 생산하기 위해서는 해결해야 할 도전적인 과제들이 존재한다. 먼저 대부분의 연구들은 낮은 전류 밀도(10 mA cm^{-2})에서의 과전압을 평가하지만 산업적 수전해 셀은 수백 mA cm^{-2} 이상의 환경에서 구동되기 때문에 높은 전류 밀도까지의 과전압 평가와 수백 시간 이상의 장기 안정성 평가가 필요하다. 또한 산업적 수전해 셀을 모사하기 위해 3전극 시스템이 아닌 막전극접합체(membrane electrode assembly)를 제조하여 평가하는 것이 필요하다. 촉매 특성만을 평가하기 위해서는 전극/촉매 계면에서의 영향을 최소화하는 것이 중요하기 때문에 수열합성법 등을 이용해 다공성 전극 상 촉매 입자를 직접 성장하는 방법이 주로 사용된다. 하지만 수열합성을 통한 직접 성장은 대면적화하기 어려운 단점이 존재하기 때문에 대면적 직접성장법 개발 또는 분말 기반의 잉크 제조 및 도포법 개발이 필수적이다. 조성 최적화, 활성 자리 증가를 위한 나노 구조화, 타 소재(탄소, 산화물, 칼코겐화물 등)와의 이종접합구조(heterostructure) 형성을 통한 과전압, 장기 내구성 향상 연구가 필요하다. 층간 intercalation된 음이온을 교환함으로써 산소발생반응 촉매 특성을 개선할 수 있지만 CO_3^{2-} 가 intercalation된 이중층 수산화물이 열역학적으로 안정하기 때문에 대기 중의 CO_2 에 의해 지속적으로 CO_3^{2-} 로 치환된다. 따라서 층간 intercalation된 음이온을 안정화시킬 수 있는 방법이 고안되어야 한다. 격자 산소 기작이 이중층 수산화물 소재에서도 일어난다고 보고되고 있지만, 격자 산소 기작이 우세할 수 있는 소재 설계법 및 합성법 개발이 수반되어야 할 것이다. 이를 위해서는 in-situ 분석법을 통해 활성 자리 규명, 산소발생반응의 명확한 기작이 밝혀져야 할 것이다. 수소생산 단가를 낮추기 위해 균일한 특성을 가지는 촉매를 생산할 수 있는 합성법, 공정 개발이 수반되어야 하며, 희소금속인 니켈, 코발트, 망간의 사용량을 최소화해야 한다. 수전해 기술의 실제 응용을 위해서는 전극/촉매 계면안정성이 확보되어야 하며, 따라서 이온전도도가 우수한 바인더 및 분리막에 대한 연구도 함께 진행되어야 한다.

ORCID

Gyeongbae Park

<https://orcid.org/0000-0002-4812-1405>

감사의 글

이 연구는 2024년도 산업통상자원부 및 산업기술평가
관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(20019175).

REFERENCES

- [1] J. S. Kim, B. Kim, H. Kim, and K. Kang, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702774 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201702774>
- [2] Z. Cai, X. Bu, P. Wang, J. C. Ho, J. Yang, and X. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 5069 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1039/C8TA11273H>
- [3] J. Song, C. Wei, Z. F. Huang, C. Liu, L. Zeng, X. Wang, and Z. J. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 2196 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1039/C9CS00607A>
- [4] S. Hou, J. Jiang, Y. Wang, X. He, J. Ge, and W. Xing, *Langmuir*, **38**, 12118 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00962>
- [5] C.C.L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16977 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1021/ja407115p>
- [6] M. Yu, G. Moon, E. Bill, and H. Tüysüz, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 1199 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01769>
- [7] F. Dionigi, Z. Zeng, I. Sinev, T. Merzdorf, S. Deshpande, M. B. Lopez, S. Kunze, I. Zegkinoglou, H. Sarodnik, D. Fan, A. Bergmann, J. Drnec, J. F. de Araujo, M. Gliech, D. Teschner, J. Zhu, W. X. Li, J. Greeley, B. R. Cuenya, and P. Strasser, *Nat. Commun.*, **11**, 2522 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16237-1>
- [8] T. Priamushko, P. Guggenberger, A. Mautner, J. Lee, R. Ryoo, and F. Kleitz, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 13385 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02055>
- [9] N.L.W. Septiani, Y. V. Kaneti, K. B. Fathoni, Y. Guo, Y. Ide, B. Yulianto, X. Jiang, Nugraha, H. K. Dipojono, D. Golberg, and Y. Yamauchi, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 3035 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1039/C9TA13442E>
- [10] J. Tang, J. L. Xu, Z. G. Ye, Y. C. Ma, X. B. Li, J. M. Luo, and Y. Z. Huang, *J. Alloys Compd.*, **885**, 160995 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160995>
- [11] A. Baldelli, R. M. Power, R.E.H. Miles, J. P. Reid, and R. Vehring, *Aerosol Sci. Technol.*, **50**, 693 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1177163>
- [12] L. Zheng, G. Chen, J. Huang, W. Chen, T. Han, T. Li, and K. K. Ostrikov, *J. Colloid Interface Sci.*, **653**, 117 (2024).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.09.046>
- [13] G. B. Darband, M. Aliofkhazraei, S. Hyun, A. S. Rouhaghdam, and S. Shanmugam, *Nanoscale*, **11**, 16621 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1039/C9NR04529E>
- [14] S. Bhardwaj, R. Srivastava, T. Mageto, M. Chaudhari, A. Kumar, J. Sultana, S. R. Mishra, F. Perez, and R. K. Gupta, *Discover Nano*, **18**, 59 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1186/s11671-023-03837-1>
- [15] J. Zhang, S. Zhang, Z. Zhang, J. Wang, Z. Zhang, and G. Cheng, *J. Alloys Compd.*, **939**, 168753 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168753>
- [16] Y. Huang, L. W. Jiang, B. Y. Shi, K. M. Ryan, and J. J. Wang, *Adv. Sci.*, **8**, 2101775 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1002/adv.202101775>
- [17] Y. Guo, K. Jia, F. Dai, Y. Liu, C. Zhang, J. Su, and K. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, **642**, 638 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.003>
- [18] D. Zhou, Y. Jia, X. Duan, J. Tang, J. Xu, D. Liu, X. Xiong, J. Zhang, J. Luo, L. Zheng, B. Liu, Y. Kuang, X. Sun, and X. Duan, *Nano Energy*, **60**, 661 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.014>
- [19] Z. Cai, D. Zhou, M. Wang, S. M. Bak, Y. Wu, Z. Wu, Y. Tian, X. Xiong, Y. Li, W. Liu, S. Siahrostami, Y. Kuang, X. Q. Yang, H. Duan, Z. Feng, H. Wang, and X. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 9392 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201804881>
- [20] R. Liu, Y. Wang, D. Liu, Y. Zou, and S. Wang, *Adv. Mater.*, **29**, 1701546 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201701546>
- [21] F. Song and X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 16481 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1021/ja5096733>
- [22] M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J. Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8452 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1021/ja4027715>
- [23] A. I. Khan and D. O'Hare, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3191 (2002).
doi: <https://doi.org/10.1039/B204076J>
- [24] P. J. Sideris, U. G. Nielsen, Z. Gan, and C. P. Grey, *Science*, **321**, 113 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1126/science.1157581>
- [25] D. Zhou, P. Li, X. Lin, A. McKinley, Y. Kuang, W. Liu, W. F. Lin, X. Sun, and X. Duan, *Chem. Soc. Rev.*, **50**, 8790 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1039/D1CS00186H>
- [26] B. R. Anne, J. Kundu, M. K. Kabiraz, J. Kim, D. Cho, and S. I. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, **33**, 2306100 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202306100>
- [27] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, and P. Strasser, *ChemCatChem*, **2**, 724 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201000126>
- [28] I. C. Man, H. Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, and J. Rossmeisl, *ChemCatChem*, **3**, 1159 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201000397>
- [29] K. N. Dinh, P. Zheng, Z. Dai, Y. Zhang, R. Dangol, Y. Zheng,

- B. Li, Y. Zong, and Q. Yan, *Small*, **14**, 1703257 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1002/smll.201703257>
- [30] L. Qian, Z. Lu, T. Xu, X. Wu, Y. Tian, Y. Li, Z. Huo, X. Sun, and X. Duan, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500245 (2015).
doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500245>
- [31] S. Hao, L. Chen, C. Yu, B. Yang, Z. Li, Y. Hou, L. Lei, and X. Zhang, *ACS Energy Lett.*, **4**, 952 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.9b00333>
- [32] B. Zhang, X. Zheng, O. Voznyy, R. Comin, M. Bajdich, M. Garcia-Melchor, L. Han, J. Xu, M. Liu, L. Zheng, F.P.G. De Arquer, C. T. Dinh, F. Fan, M. Yuan, E. Yassitepe, N. Chen, T. Regier, P. Liu, Y. Li, P. De Luna, A. Janmohamed, H. L. Xin, H. Yang, A. Vojvodic, and E. H. Sargent, *Science*, **352**, 333 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1126/science.aaf1525>
- [33] Y. Yang, L. Dang, M. J. Shearer, H. Sheng, W. Li, J. Chen, P. Xiao, Y. Zhang, R. J. Hamers, and S. Jin, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703189 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201703189>
- [34] L. Wu, L. Yu, F. Zhang, D. Wang, D. Luo, S. Song, C. Yuan, A. Karim, S. Chen, and Z. Ren, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 8096 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1039/D0TA00691B>
- [35] J. Jiang, F. Sun, S. Zhou, W. Hu, H. Zhang, J. Dong, Z. Jiang, J. Zhao, J. Li, W. Yan, and M. Wang, *Nat. Commun.*, **9**, 2885 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05341-y>
- [36] J. Bao, Z. Wang, J. Xie, L. Xu, F. Lei, M. Guan, Y. Zhao, Y. Huang, and H. Li, *Chem. Commun.*, **55**, 3521 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1039/C9CC00269C>
- [37] Y. Bi, Z. Cai, D. Zhou, Y. Tian, Q. Zhang (m), Q. Zhang (f), Y. Kuang, Y. Li, X. Sun, and X. Duan, *J. Catal.*, **358**, 100 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.11.028>
- [38] P. Li, X. Duan, Y. Kuang, Y. Li, G. Zhang, W. Liu, and X. Sun, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703341 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201703341>
- [39] L. M. Cao, J. W. Wang, D. C. Zhong, and T. B. Lu, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 3224 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1039/C7TA09734D>
- [40] S. Y. Jung, S. Kang, K. M. Kim, S. Mhin, J. C. Kim, S. J. Kim, E. Enkhtuvshin, S. Choi, and H. Han, *Appl. Surf. Sci.*, **568**, 150965 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150965>
- [41] Y. Gong, H. Zhao, Y. Sun, D. Xu, D. Ye, Y. Tang, T. He, and J. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.*, **650**, 636 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.07.013>
- [42] Z. Wan, Z. Ma, H. Yuan, K. Liu, and X. Wang, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 4603 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00018>
- [43] D. Zhang, X. Tang, Z. Yang, Y. Yang, and H. Li, *Mater. Adv.*, **3**, 1286 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1039/D1MA00688F>
- [44] L. Zhuang, L. Ge, Y. Yang, M. Li, Y. Jia, X. Yao, and Z. Zhu, *Adv. Mater.*, **29**, 1606793 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201606793>
- [45] H. Liu, Y. Wang, X. Lu, Y. Hu, G. Zhu, R. Chen, L. Ma, H. Zhu, Z. Tie, J. Liu, and Z. Jin, *Nano Energy*, **35**, 350 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.011>
- [46] Q. Xie, Z. Cai, P. Li, D. Zhou, Y. Bi, X. Xiong, E. Hu, Y. Li, Y. Kuang, and X. Sun, *Nano Res.*, **11**, 4524 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2033-9>
- [47] M. Zubair, P. Kumar, M. Klingenhof, B. Subhash, J. A. Yuwono, S. Cheong, Y. Yao, L. Thomsen, P. Strasser, R. D. Tilley, and N. M. Bedford, *ACS Catal.*, **13**, 4799 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05863>
- [48] K. Gu, X. Zhu, D. Wang, N. Zhang, G. Huang, W. Li, P. Long, J. Tian, Y. Zou, Y. Wang, R. Chen, and S. Wang, *J. Energy Chem.*, **60**, 121 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.12.029>
- [49] C. Zhang, J. Zheng, and Z. Wang, *Catal. Today*, **423**, 113997 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.01.004>
- [50] F. Song and X. Hu, *Nat. Commun.*, **5**, 4477 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1038/ncomms5477>
- [51] Y. Dong, S. Komarneni, F. Zhang, N. Wang, M. Terrones, W. Hu, and W. Huang, *Appl. Catal., B*, **263**, 118343 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118343>
- [52] X. Li, X. Hao, Z. Wang, A. Abudula, and G. Guan, *J. Power Sources*, **347**, 193 (2017).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.062>
- [53] L. Dang, H. Liang, J. Zhuo, B. K. Lamb, H. Sheng, Y. Yang, and S. Jin, *Chem. Mater.*, **30**, 4321 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01334>
- [54] B. M. Hunter, W. Hieringer, J. R. Winkler, H. B. Gray, and A. M. Müller, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1734 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1039/C6EE00377J>
- [55] D. Zhou, Z. Cai, Y. Bi, W. Tian, M. Luo, Q. Zhang, Q. Zhang, Q. Xie, J. Wang, Y. Li, Y. Kuang, X. Duan, M. Bajdich, S. Siahrostami, and X. Sun, *Nano Res.*, **11**, 1358 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1750-9>
- [56] P. Li, M. Wang, X. Duan, L. Zheng, X. Cheng, Y. Zhang, Y. Kuang, Y. Li, Q. Ma, Z. Feng, W. Liu, and X. Sun, *Nat. Commun.*, **10**, 1711 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09666-0>
- [57] W. Chen, B. Wu, Y. Wang, W. Zhou, Y. Li, T. Liu, C. Xie, L. Xu, S. Du, M. Song, D. Wang, Y. Liu, Y. Li, J. Liu, Y. Zou, R. Chen, C. Chen, J. Zheng, Y. Li, J. Chen, and S. Wang, *Energy Environ. Sci.*, **14**, 6428 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1039/D1EE01395E>
- [58] J. Zhang, J. Liu, L. Xi, Y. Yu, N. Chen, S. Sun, W. Wang, K. M. Lange, and B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 3876 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b00752>
- [59] X. Zheng, J. Tang, A. Gallo, J.A.G. Torres, X. Yu, C. J.

- Athanitis, E. M. Been, P. Ercius, H. Mao, S. C. Fakra, C. Song, R. C. Davis, J. A. Reimer, J. Vinson, M. Bajdich, and Y. Cui, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **118**, e2101817118 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1073/pnas.2101817118>
- [60] S. She, Y. Zhu, Y. Chen, Q. Lu, W. Zhou, and Z. Shao, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1900429 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201900429>
- [61] Y. Zhu, X. Zhong, S. Jin, H. Chen, Z. He, Q. Liu, and Y. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 10957 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1039/D0TA04362A>
- [62] Y. Pan, X. Xu, Y. Zhong, L. Ge, Y. Chen, J.P.M. Veder, D. Guan, R. O'Hayre, M. Li, G. Wang, H. Wang, W. Zhou, and Z. Shao, *Nat. Commun.*, **11**, 2002 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15873-x>
- [63] T. Wu, S. Sun, J. Song, S. Xi, Y. Du, B. Chen, W. A. Sasangka, H. Liao, C. L. Gan, G. G. Scherer, L. Zeng, H. Wang, H. Li, A. Grimaud, and Z. J. Xu, *Nat. Catal.*, **2**, 763 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0325-4>
- [64] Z. F. Huang, J. Song, Y. Du, S. Xi, S. Dou, J.M.V. Nsanzimana, C. Wang, Z. J. Xu, and X. Wang, *Nat. Energy*, **4**, 329 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0355-9>
- [65] X. Wan, Y. Song, H. Zhou, and M. Shao, *Energy Mater. Adv.*, **2022**, 9842610 (2022).
doi: <https://doi.org/10.34133/2022/9842610>
- [66] Z. Zheng, D. Wu, G. Chen, N. Zhang, H. Wan, X. Liu, and R. Ma, *Carbon Energy*, **4**, 901 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1002/cey2.215>
- [67] Z. He, J. Zhang, Z. Gong, H. Lei, D. Zhou, N. Zhang, W. Mai, S. Zhao, and Y. Chen, *Nat. Commun.*, **13**, 2191 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29875-4>