

Electrocatalytic properties of $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_x$ for water splitting

Ho Jun Lee, Kyungwon Cho^{*†} and Jeong Ho Ryu[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea
^{*}Center for Research Facilities, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received January 9, 2020)

(Revised January 26, 2020)

(Accepted January 28, 2020)

Abstract Developing effective and earth-abundant electrocatalyst for oxygen evolution reaction (OER) and hydrogen evolution reaction (HER) is critical for the commercialization of a water splitting system. In particular, the overpotential of the OER is relatively higher than the HER, and thus, it is considered that one of the important methods to enhance the performance of the electrocatalyst is to reduce the overpotential of the OER. In this work, we present a simple synthetic route for triple perovskite $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_x$ with high performance OER and HER activity. This triple perovskite structure which shows high crystallinity through combustion method shows superior bifunctional catalytic performance in alkaline media. We believe that the prepared triple perovskite with high performance OER and HER activity can give further feasibility for the commercialization of a water splitting system.

Key words Water splitting, Electrocatalyst, Triple perovskite, OER, HER

수전해용 $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_x$ 전기촉매 특성 분석

이호준, 조경원^{*†}, 류정호[†]

한국교통대학교 신소재공학전공, 충주, 27469

^{*}한국교통대학교 공동실험실습관, 충주, 27469

(2020년 1월 9일 접수)

(2020년 1월 26일 심사완료)

(2020년 1월 28일 게재확정)

요약 고성능의 산소생성반응(OER)과 수소생성반응(HER) 전기촉매 개발은 수전해 시스템의 상용화에 있어서 매우 중요하게 여겨진다. 특히 HER에 비하여 OER이 상대적으로 높은 과전압을 가지기 때문에, OER의 과전압을 효과적으로 낮추는 촉매를 개발하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는, 매우 간단한 공정을 통하여 triple perovskite 구조의 $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_x$ 전기촉매를 합성하였으며 그 특성을 분석하였다. 합성된 $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_x$ 는 OER 뿐만 아니라 HER에서도 우수한 특성을 나타내었다. 이러한 결과를 통하여 높은 결정성을 가지는 triple perovskite 구조가 간단한 연소 합성법(combustion synthetic method)을 통하여 합성될 수 있으며 알칼리 전해질 하에서 매우 우수한 촉매특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 높은 OER, HER 특성을 보이는 $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_x$ triple perovskite 촉매는 수전해 시스템의 상용화에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 판단된다.

1. 서론

에너지는 인류의 발전에 있어서 없어서는 안 될 가장 중요한 요소 중 하나이다. 산업 혁명 이후 급격한 발전에 따라 에너지의 필요성은 점점 더 높아지게 되었으며 화석연료의 사용이 지속되어 왔다. 이에 따라 많은 CO_2 , NO_x 등과 같은 환경오염물질이 배출되었고 매장량의 한

계가 있는 화석연료 고갈 등의 문제가 대두되고 있기 때문에 친환경적이며 무한한 대체 에너지의 개발에 대한 필요성이 높아지고 있다[1-3]. 대체 에너지는 대표적으로 수력, 풍력, 지열, 태양광 등이 있으며 이 중 가장 잠재력이 높은 에너지로 평가 받는 것은 수소 에너지이다[4,5]. 수소가 연소되는 과정과 전기로 변환되어 생성되는 부산물은 환경에 무해하며 에너지원으로 재활용될 수 있어 친환경적인 에너지원으로 여겨진다.

현재 비 화석연료 기반 수소 생산을 위한 기반 시설이 전국적으로 구축되어 있지 않기 때문에 이미 인프라를

[†]Corresponding author

E-mail: kwcho@ut.ac.kr, jhryu@ut.ac.kr

갖추고 있는 화석연료 기반 수소 생산법이 가장 경제적이며 효율적이다. 따라서, 화석연료 기반 수소 생산법은 우수한 경제성으로 인해 상용화 되어있으나 공정 중 상당한 양의 이산화탄소가 배출되고 고온 고압의 조건이 필요하다는 단점이 있어 친환경 에너지 생산 방식으로는 볼 수 없다[6,7]. 이에 따라 비 화석연료 수소 생산법은 친환경적이고 자원이 무한한 장점이 있어 활발한 연구가 진행되고 있으며 특히 전기분해는 물을 원료로 사용하기 때문에 개질 반응 후 부산물이 오로지 산소만 발생한다. 또한 전기분해 방식은 상온 운전이 가능하기 때문에 가장 바람직한 친환경 수소 생산법으로 여겨지고 있다. 하지만 현재 전기분해 방식은 수소 생성 효율이 낮고 전극 촉매의 비용이 높다는 단점을 가지고 있다.

현재까지 전기분해 전극 촉매로 사용되는 물질로는 Pt, Ir, Rh, Ru 등의 매장량이 한정된 고가 귀금속이기 때문에 친환경적인 전기분해가 상용화되는데 큰 걸림돌이 되고 있다. 이에 따라 매장량이 풍부하며 경제성을 확보할 수 있는 수전해 촉매를 개발하는 것이 중요하다. 화석연료 기반 수소 생산법의 한계를 극복하고 비 화석연료 기반 수소 생산법의 단점을 보완하기 위해 본 논문에서는 수전해 방식 중 경제성이 가장 우수한 알칼리인 수전해 셀에 적용 가능한 새로운 촉매를 개발하고 전기화학적 특성평가를 통해 수전해 촉매 반응 메커니즘을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_x$ (NBCFM)의 조성을 가지는 triple perovskite 촉매(NPT)를 합성하였다. Nd, Ba, Co, Fe 및 Mn 원료는 모두 시그마 알드리치(sigma aldrich)의 분말 제품(99.99%)을 사용하였으며 연소합성법을 위한 연소제로 Glycine을 사용하였다. 각각의 분말을 증류수 용액에 혼합한 후 가열교반기를 이용하여 교반 및 80°C 하에서 가열을 진행하였다. 30분 동안 혼합된 분말들이 완전히 용액에 용해 될 수 있도록 교반 및 가열 이후 200°C로 교반기를 가열하여 연소합성법을 진행하였다. 합성이 끝난 분말을 채취하여 높은 결정성을 가질 수 있도록 산소 분위기에서 각각 500, 600 및 700°C의 온도에서 열처리하였다. 열처리전의 NPT 샘플과 500~700°C 온도에서 열처리된 NPT 촉매 샘플(NTP500, NTP600 및 NTP700) 촉매의 결정상 분석을 위하여 XRD 분석을 실시하였다. XRD(X-ray diffraction) 분석을 통하여 제조된 촉매 시편의 화학성분과 불순물 함유 여부를 조사하였다. 또한 미세구조 분석을 위하여 주사전자현미경(Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 제조된 촉매의

수전해 특성 분석을 위하여 전기화학적 분석법을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 각기 다른 열처리 온도에서 합성된 NTP 촉매의 XRD 분석결과를 보여주고 있다. Figure 1에서 확인할 수 있듯이 열처리 전, 후 모든 촉매에 있어서 triple perovskite 상이 주요한 결정상임을 보여주고 있으며, 고온 열처리 후에는 double perovskite가 혼재하는 것으로 확인되었다. 또한 열처리를 진행함으로써 수전해 반응을 위한 전하 이동을 방해할 수 있는 연소제에 의한 불순물 peak이 사라지는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 기존 발표된 triple perovskite 혹은 double perovskite 상이 단독으로 존재하는 것 보다 혼재하는 것이 전자 고갈-과잉 영역을 형성함으로써 수전해 특성을 향상시킬 수 있다는 점으로 보아 열처리 후 NTP 촉매의 특성이 향상될 수 있음을 확인할 수 있었다[8].

Figure 2에는 FE-SEM 분석을 통하여 관측한 NTP, NTP500, NTP600 및 NTP700 촉매 샘플의 표면 형상을 보여주고 있다. Figure 2에서 확인할 수 있듯이 열처리 온도가 증가함에 따라 촉매 분말의 표면에 원형으로 응집된 형상을 띄는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 원형 응집 형상은 표면반응인 촉매반응에 있어서 비표면적을 향상시켜 수전해 특성에 유리한 형태로 작용할 수 있을 것이라고 판단된다[9].

Figure 3은 NTP, NTP500, NTP600 및 NTP700 촉매 샘플의 수전해 특성을 알아보기 위한 전기화학적 특성평가 결과이다. Figure 3(a, b)는 각각 OER 과 HER 반응

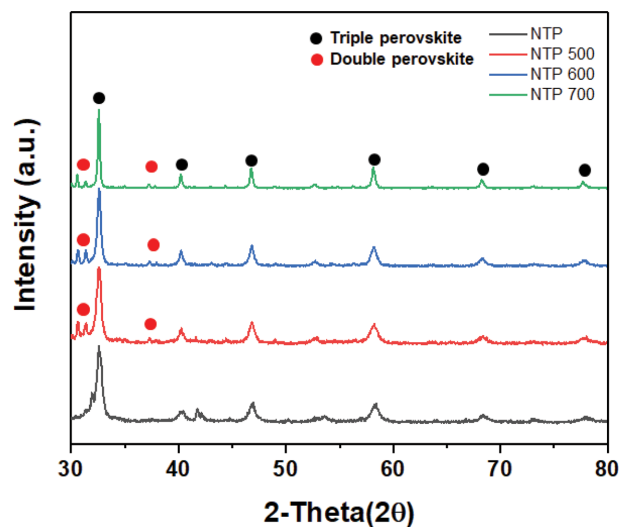


Fig. 1. XRD patterns of the NTP, NTP 500, NTP 600 and NTP 700 sample.

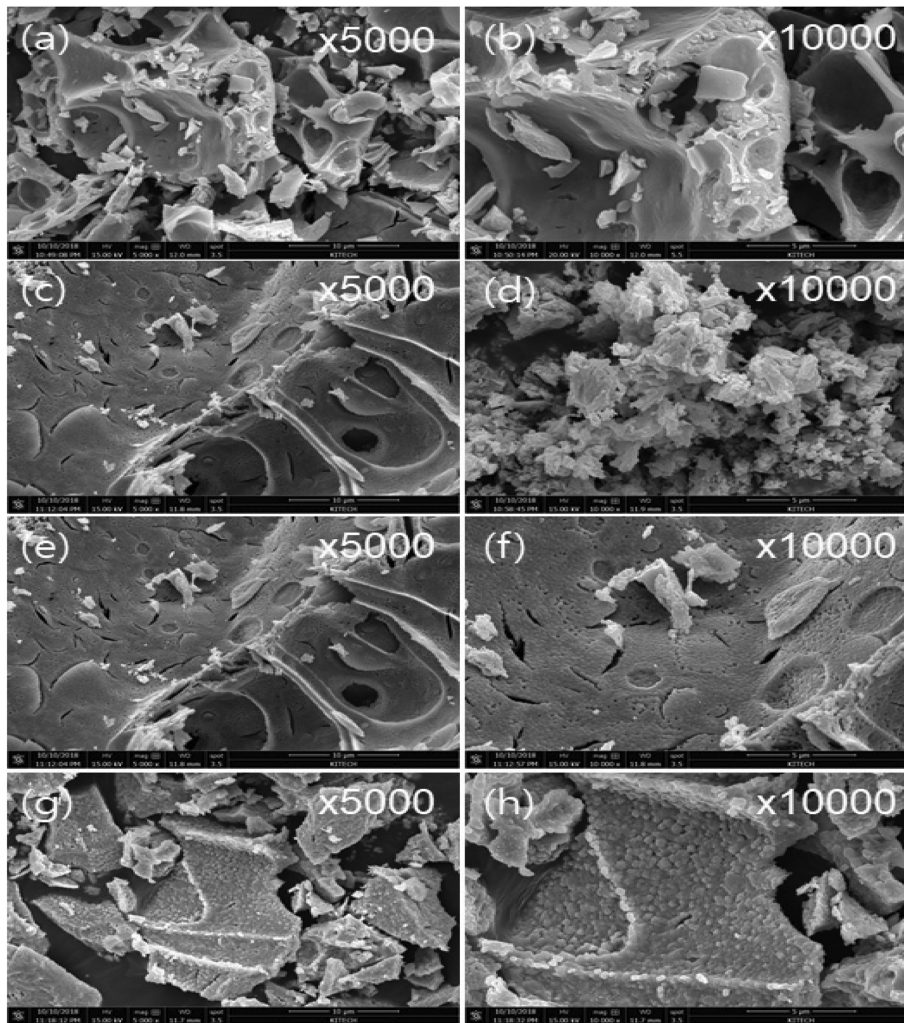


Fig. 2. FE-SEM image for analysis surface morphology (a, b) NTP, (c, d) NTP500, (e, f) NTP600, (g, h) NTP700.

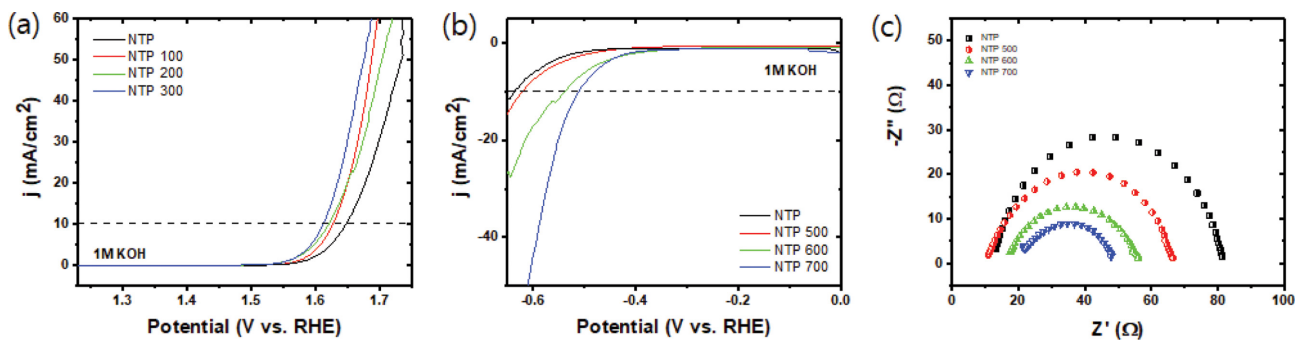


Fig. 3. Electrochemical water splitting property analysis (a) OER LSV (b) HER LSV (c) EIS curve.

의 과전압 특성을 확인하기 위한 선형주사전위법 측정값 들이다. 실제 수전해 전압은 열역학적 수전해 전압보다 전극 촉매의 저항, 전해질 저항 등의 원인으로 더 높은 전압에서 반응이 발생하게 된다. 이 때 더 필요한 전압을 과전압이라 한다[10-12]. 열처리 이전의 NTP 촉매의 경우 약 420 mV의 과전압을 가지지만, NTP700 촉매는

370 mV의 과전압을 가지는 것으로 확인하였으며 50 mV 낮은 과전압을 보이는 것으로 나타났다. 이는 열처리에 의하여 형성된 triple perovskite, double perovskite 상이 혼재하며, 촉매활성 영역을 충분히 향상 시킬 수 있는 표면형상을 가지는 것이 수전해를 위한 과전압을 효과적으로 낮춘 것으로 판단할 수 있다. Figure 3(c)는 전하

전달 저항(Charge transfer resistance)을 측정하기 위한 전기화학 임피던스 분광분석법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 측정 결과이다. 전하 전달 저항은 측정한 EIS curve의 반원 직경으로부터 얻을 수 있다[13]. 열처리 온도가 높아질수록 전하 전달 저항 값이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 촉매의 열처리 이후 성분 및 표면 형상 변화에 따라 전도성을 향상시키고, 이에 따라 수전해 특성을 향상시키는 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 수전해 특성을 향상시킬 수 있는 $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_x$ (NBCFM)의 조성을 가지는 triple perovskite 촉매(NPT) 전기촉매를 성공적으로 제조하고 그 특성을 조사하였다. XRD 분석을 통하여 모든 열처리 조성에서 triple perovskite 상이 주요한 결정상이었고, 전자 고갈-과잉 영역을 형성할 수 있는 double perovskite가 혼재하는 것을 확인하였다. FE-SEM 분석을 통하여 조사한 NTP, NTP500, NTP600 및 NTP700 촉매는 온도가 증가함에 따라 높은 비표면적을 가질 수 있는 원형 응집 표면 형상을 가지는 것을 확인하였다. LSV 측정을 통하여 열처리 이후 OER 뿐만 아니라 HER 특성 또한 향상되는 것을 확인하였고 EIS 측정을 통하여 열처리 온도가 증가함에 따라 전도성 향상에 주요한 인자인 전하 전달 저항 값이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 NTP 열처리 촉매가 OER 뿐만 아니라 HER 반응도 우수한 bifunctional 한 촉매이며, 수전해 상용화에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NO. 2019R1I1A3A01062662).

References

- [1] J.A. Turner, "A realizable renewable energy future", *Science* 285 (1999) 687.
- [2] D. Day, R.J. Evans, J.W. Lee and D. Reicosky, "Economic CO_2 , SO_x , and NO_x capture from fossil-fuel utilization with combined renewable hydrogen production and large-scale carbon sequestration", *Energy* 30 (2005) 2558.
- [3] M.S. Dresselhaus and I.L. Thomas, "Alternative energy technologies", *Nature* 414 (2001) 332.
- [4] J.O'M. Bockris, "The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment", *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 731.
- [5] S. Dunn, "Hydrogen futures: toward a sustainable energy system", *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 235.
- [6] S. Ray, S.J. Reaume and J.A. Lalman, "Developing a statistical model to predict hydrogen production by a mixed anaerobic mesophilic culture", *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5332.
- [7] I.V.-Vazquez and H.M.P.-Varaldo, "Hydrogen production by fermentative consortia", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 1000.
- [8] N.-I. Kim, Y.J. Sa, T.S. Yoo, S.R. Choi, R.A. Afzal, T. Choi, Y.-S. Seo, K.-S. Lee, J.Y. Hwang, W.S. Choi, S.H. Joo and J.-Y. Park, "Oxygen-deficient triple perovskites as highly active and durable bifunctional electrocatalysts for oxygen electrode reactions", *Science Advances* 4 (2018) eaap9360.
- [9] L.-A. Stern, L. Feng, F. Song and X. Hu, " Ni_2P as a Janus catalyst for water splitting: the oxygen evolution activity of Ni_2P nanoparticles", *Energy & Environmental Science* 8 (2015) 2347.
- [10] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu and M.B. Kassim, "Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43 (2015) 599.
- [11] T. Reier, Z. Pawolek, S. Cherevko, M. Bruns, T. Jones, D. Teschner, S. Selve, A. Bergmann, H.N. Nong, R. Schlögl, K.J.J. Mayrhofer and P. Strasser, "Molecular insight in structure and activity of highly efficient, low-Ir Ir-Ni oxide catalysts for electrochemical water splitting (OER)", *Journal of the American Chemical Society* 137 (2015) 13031.
- [12] A. Wu, Y. Xie, H. Ma, C. Tian, Ying Gu, H. Yan, X. Zhang, G. Yang and H. Fu, "Integrating the active OER and HER components as the heterostructures for the efficient overall water splitting", *Nano Energy* 44 (2018) 353.
- [13] F. Mansfeld, "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection", *Electrochimica Acta* 35 (1990) 1533.