

Crystal structure and growth mechanism of NiFe layered double hydroxides for the oxygen evolution reaction

Hyun Min Park, Jae Gyun Baek and Jeong Ho Ryu[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received March 9, 2026)

(Revised May 19, 2006)

(Accepted June 2, 2026)

Abstract Hydrogen production through water electrolysis is a promising approach for achieving carbon neutrality, but the sluggish kinetics of the oxygen evolution reaction (OER) at the anode remains a critical bottleneck limiting overall system efficiency. NiFe layered double hydroxides (NiFe-LDHs), composed of brucite-like metal hydroxide layers with intercalated anions, have emerged as one of the most active non-precious-metal catalysts for alkaline OER. In this review, we provide a comprehensive overview of the crystal structure, growth mechanism, and structure-activity relationships of NiFe-LDHs for the oxygen evolution reaction. The fundamental OER mechanism, including the adsorption evolution mechanism and lattice oxygen mechanism, is first introduced. The layered crystal structure of LDHs, characterized by edge-sharing metal hydroxide octahedra and interlayer anion intercalation, is then described in detail. The crystal growth mechanism of NiFe-LDH, involving metal ion hydrolysis, nucleation, and preferential two-dimensional sheet growth, is discussed with emphasis on the roles of synthesis parameters. The correlation between the structural characteristics of NiFe-LDH and OER activity is examined, highlighting the critical role of Fe incorporation in modifying the electronic structure and forming active NiOOH phases under operating conditions. Finally, various synthesis strategies — including co-precipitation, hydrothermal synthesis, electrodeposition, and exfoliation — are systematically compared in terms of their effects on nanosheet thickness, crystallinity, surface area, and electrocatalytic performance. This review aims to provide fundamental insights into the structural design of NiFe-LDH-based catalysts for high-performance oxygen evolution electrocatalysis.

Key words Oxygen evolution reaction, NiFe layered double hydroxide, Crystal structure, Growth mechanism, Water electrolysis

산소발생반응을 위한 NiFe layered double hydroxide의 결정구조와 성장 메커니즘

박현민, 백재균, 유정호[†]

한국교통대학교 반도체신소재공학과, 충주, 27469

(2026년 3월 9일 접수)

(2026년 5월 19일 심사완료)

(2026년 6월 2일 게재확정)

요약 물 전기분해를 통한 수소 생산은 탄소중립 실현을 위한 핵심 기술로 주목받고 있으나, 양극에서 일어나는 산소 발생반응(OER)의 느린 반응 속도는 전체 시스템 효율을 제한하는 주요 요인으로 작용하고 있다. NiFe 층상 이중수산화물(NiFe-LDH)은 brucite 유사 금속 수산화물 층과 층간 음이온으로 구성된 층상 구조를 가지며, 알칼라인 조건에서 귀금속 촉매에 필적하는 높은 OER 활성을 나타내는 대표적인 비귀금속 촉매로 널리 연구되고 있다. 본 총설에서는 산소발생반응을 위한 NiFe-LDH의 결정구조, 성장 메커니즘, 그리고 구조-활성 상관관계에 대해 포괄적으로 고찰하였다. 먼저 흡착 반응 메커니즘(AEM) 및 격자 산소 메커니즘(LOM)을 포함한 OER의 기본 반응 메커니즘을 소개하고, 금속 수산화 팔면체의 가장자리 공유 결합과 층간 음이온 삽입으로 특징지어지는 LDH의 결정구조를 상세히 기술하였다. 이어서 금속 이온의 가수분해, 핵생성, 그리고 2차원 방향으로의 우선적 결정 성장을 포함하는 NiFe-LDH의 결정성장 메커니즘을 합성 조건의 영향과 함께 논의하였다. 또한 Fe 도입에 의한 전자구조 변화와 반응 조건에서의 활성 NiOOH 상 형성이 OER 활성에 미치는 영향을 중심으로 구조-활성 상관관계를 분석하였다. 마지막으로 공침법, 수열합성법, 전기화학적 침적법, 박리법 등 다양한 합성 전략을 나노시트 두께, 결정성, 비표면적, 전기화학적 촉매 성능의 관점에서 체계적으로 비교하였다. 본 총설은 고성능 산소발생반응 전기촉매를 위한 NiFe-LDH 기반 촉매의 구조 설계에 대한 기초적 통찰을 제공하고자 한다.

[†]Corresponding author
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

1. 서 론

수소는 탄소중립 사회로의 전환을 위한 차세대 청정 에너지원으로 주목받고 있으며, 물 전기분해(water electrolysis)는 고순도의 수소를 생산할 수 있는 가장 유망한 기술 중 하나로 평가받고 있다. 물 전기분해는 음극에서의 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER)과 양극에서의 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER)으로 구성되며, 이 중 OER은 다전자 전달 과정이 포함된 복잡한 반응 경로로 인해 느린 반응 속도를 나타내는 것으로 알려져 있다. 이러한 반응 속도론적 한계로 인해 OER은 전체 물 전기분해 시스템의 효율을 결정하는 주요 요인으로 작용하며, 이를 개선하기 위한 고효율 촉매 개발이 활발히 연구되고 있다[1,2]. 현재까지 OER 촉매로 가장 우수한 성능을 보이는 물질은 RuO₂ 및 IrO₂와 같은 귀금속 산화물로 알려져 있으나, 이들 물질은 높은 비용과 제한된 자원으로 인해 대규모 수전해 시스템에 적용하는 데 한계가 있다[3]. 이러한 문제를 해결하기 위해 최근에는 Ni, Fe, Co 등의 전이금속 기반 촉매가 대안으로 주목받고 있으며, 특히 Ni-Fe 기반 (oxy)hydroxide는 알칼라인 조건에서 매우 높은 OER 활성을 나타내는 대표적인 촉매 시스템으로 보고되고 있다[4,5].

NiFe 기반 촉매 중에서도 layered double hydroxide (LDH) 구조를 갖는 NiFe-LDH는 높은 촉매 활성과 안정성으로 인해 차세대 OER 촉매로 널리 연구되고 있다. LDH는 일반적으로 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^+(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ 의 화학식을 가지는 층상 구조 물질로, brucite-like metal hydroxide 층과 층간(interlayer)에 존재하는 음이온 및 물 분자로 구성된다[6]. 이러한 층상 구조는 금속 조성 조절이 용이하며, 다양한 금속 이온의 치환을 통해 전자 구조와 촉매 활성점을 효과적으로 제어할 수 있다는 장점을 가진다. 특히 Ni 기반 hydroxide에 소량의 Fe가 도입될 경우 OER 활성이 크게 향상된다는 사실은 Corrigan의 연구를 통해 처음 보고되었으며[7], 이후 다양한 연구에서 NiFe (oxy)hydroxide가 알칼라인 OER에서 매우 높은 촉매 활성을 나타내는 것으로 확인되었다[8,9]. 최근에는 operando X-ray absorption spectroscopy와 같은 분석기법을 통해 NiFe LDH에서 Fe 원자가 실제 활성 사이트로 작용할 가능성이 제시되면서, NiFe LDH의 구조와 전자구조가 OER 활성에 미치는 영향에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[9].

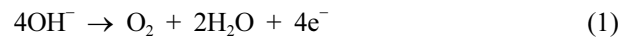
한편 NiFe LDH의 촉매 성능은 단순한 화학 조성뿐만 아니라 결정구조, 층상 구조의 형성, 나노시트 형태의 결정 성장, 그리고 결함 구조 등에 의해 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 특히 LDH는 본질적으로 2차원 층상 구조를 가지기 때문에 핵생성(nucleation) 및 층상 성장(layered growth) 과정이 최종 구조와 촉매 활성에 중

요한 역할을 한다. 따라서 NiFe LDH의 결정 구조와 성장 메커니즘을 이해하는 것은 고성능 OER 촉매 설계를 위한 중요한 기초 연구로 간주된다. 본 논문에서는 산소발생반응의 기본 메커니즘을 간략히 소개하고, layered double hydroxide의 결정구조와 구조적 특징을 정리한 후, NiFe LDH의 형성 및 결정 성장 메커니즘을 중심으로 최근 연구 동향을 고찰하고자 한다. 또한 NiFe LDH의 구조적 특성과 산소발생반응 활성 간의 상관관계를 정리함으로써, 고효율 OER 촉매 설계를 위한 구조 제어 전략에 대해 논의하고자 한다.

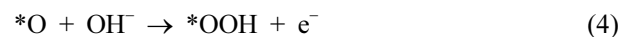
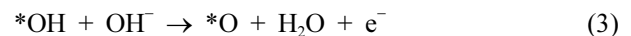
2. 본 론

2.1. 산소발생반응의 기본 메커니즘

물 전기분해에서 산소발생반응(OER)은 양극에서 일어나는 산화 반응으로, 수소발생반응에 비해 높은 과전압을 필요로 하는 반응으로 알려져 있다. 이는 OER이 네 개의 전자와 네 개의 양성자가 관여하는 다단계 반응(multi-electron transfer reaction)이기 때문이며, 이러한 복잡한 반응 경로로 인해 전체 수전해 시스템의 효율을 제한하는 주요 요인으로 작용한다[10]. 알칼라인 조건에서의 전체 OER 반응식은 다음과 같이 표현된다.



OER은 일반적으로 촉매 표면에 흡착된 중간종(intermediate)을 거치는 단계적 반응으로 진행되며, 대표적으로 adsorption evolution mechanism(AEM)에 의해 설명된다. 이 메커니즘에서는 촉매 표면의 활성 사이트(*)에서 OH⁻가 흡착되면서 반응이 시작되고, 이후 여러 산소 기반 중간종을 거쳐 최종적으로 O₂가 생성된다. 일반적으로 제안되는 반응 단계는 다음과 같다[11].



여기서 *는 촉매 표면의 활성 사이트를 의미하며, *OH, *O, *OOH는 각각 반응 중간종을 나타낸다. 이러한 반응 단계 중 특정 단계가 가장 높은 에너지 장벽을 갖게 되며, 이를 반응 속도 결정 단계(rate-determining step)로 정의한다. 이 단계의 자유에너지 변화가 촉매의 OER 활성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[11,12]. OER 촉매의 활성은 일반적으로 각 중간종의 흡착 에너지

지와 밀접한 관계를 가지며, 이들 사이에는 일정한 스케일링 관계(scaling relationship)가 존재하는 것으로 보고되고 있다. Rossmeisl과 Nørskov 연구 그룹은 밀도범함수이론(DFT) 계산을 통해 다양한 금속 산화물 표면에서 OER 중간종의 흡착 에너지를 비교하고, 이를 기반으로 촉매 활성과의 상관관계를 제시하였다[11]. 특히 *OH , *O , *OOH 사이의 흡착 에너지 상관성은 이상적인 촉매 설계를 제한하는 중요한 요소로 알려져 있으며, 이러한 관계는 OER 촉매의 성능을 예측하는 volcano plot 형태로 표현된다.

또한 최근에는 기존의 adsorption evolution mechanism 외에도 격자 산소가 반응에 직접 참여하는 lattice oxygen mechanism(LOM)이 일부 전이금속 산화물 촉매에서 나타날 수 있다는 연구 결과가 보고되고 있다. 이러한 메커니즘에서는 촉매 표면뿐 아니라 결정 격자 내의 산소가 반응에 관여할 수 있으며, 이는 촉매의 전자구조 및 금속-산소 결합 특성과 밀접한 관련이 있다[13]. 따라서 OER 메커니즘에 대한 이해는 촉매의 전자구조와 활성 사이트를 규명하는 데 중요한 역할을 한다. 전이금속 기반 촉매 중 Ni, Fe, Co 기반 (oxy)hydroxide는 알칼라인 조건에서 높은 OER 활성을 나타내는 대표적인 물질군으로 알려져 있으며, 특히 Ni-Fe 복합 시스템은 단일 금속 시스템에 비해 현저히 향상된 촉매 활성을 나타낸다. 이러한 높은 활성은 Ni의 산화 상태 변화와 Fe 도입에 따른 전자구조 변화와 밀접하게 관련되어 있는 것으로 보고되고 있다[14]. 따라서 NiFe 기반 layered double hydroxide(LDH)는 OER 촉매 연구에서 중요한 모델 시스템으로 널리 연구되고 있으며, 촉매의 구조와 활성 간의 상관관계를 이해하는 데 중요한 역할을 한다. Figure 1은 알칼라인 조건에서의 OER 반응 경로와 촉

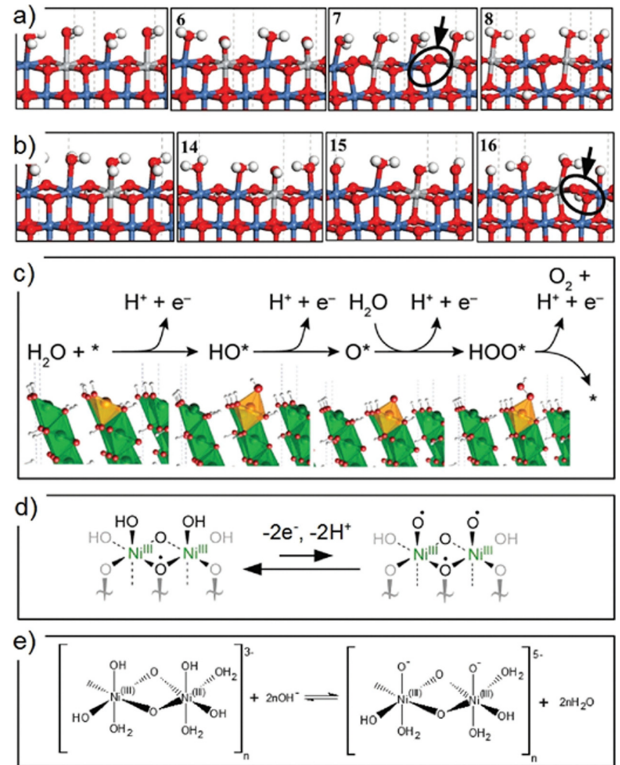


Fig. 1. Schematic illustration of the oxygen evolution reaction pathway and reaction intermediates (*OH , *O , *OOH) on transition metal oxide catalysts. Reproduced with permission from Ref. [14].

매 표면에서 형성되는 주요 반응 중간종을 개략적으로 나타낸 것이다. 또한 Fig. 2는 다양한 전이금속 산화물 촉매에서 계산된 OER 활성의 volcano 관계를 나타내며, 중간종 흡착 에너지와 촉매 활성 사이의 상관관계를 보여준다.

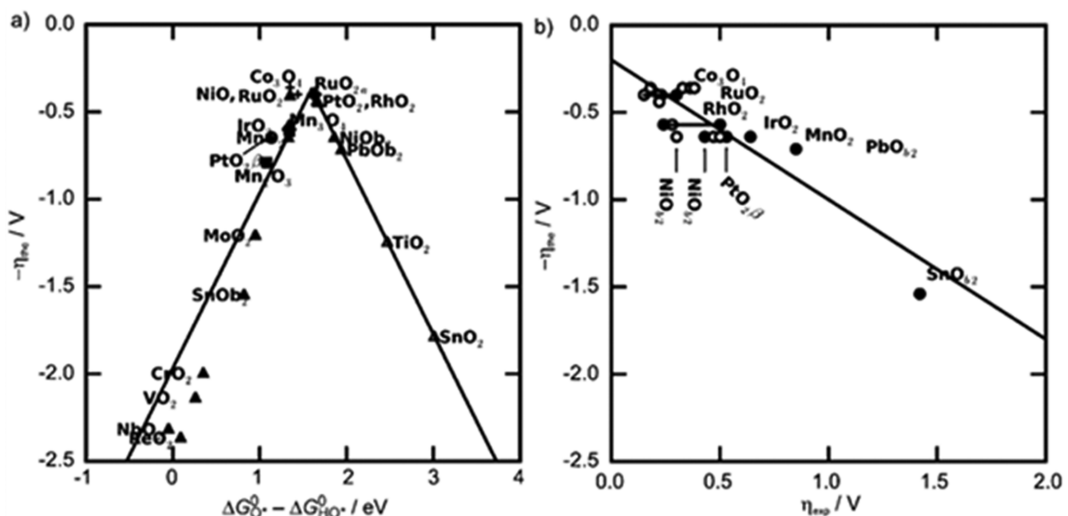
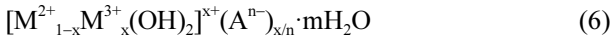


Fig. 2. Volcano relationship between adsorption energies of oxygen intermediates and catalytic activity for the oxygen evolution reaction on transition metal oxides. Reproduced with permission from Ref. [12].

2.2. LDH의 결정구조

Layered double hydroxide(LDH)는 양전하를 띠는 금속 수산화물 층과 층간에 존재하는 음이온 및 물 분자로 구성된 대표적인 층상 구조 물질로, hydrotalcite-like compound라고도 불린다. LDH는 일반적으로 다음과 같은 화학식을 갖는다.



여기서 M^{2+} 와 M^{3+} 는 각각 2가 및 3가 금속 양이온을 의미하며, A^{n-} 는 층간에 존재하는 음이온을 나타낸다. 이러한 구조는 자연 광물인 brucite($Mg(OH)_2$) 구조에서 유래하며, brucite 구조에서 일부 2가 금속이 3가 금속으로 치환되면서 양전하를 띠는 금속 수산화물 층이 형성되고, 전하 중성을 유지하기 위해 층간에 음이온이 삽입되는 구조를 형성한다[15]. LDH의 기본 구조 단위는 금속 양이온이 여섯 개의 수산화 이온과 결합하여 형성되는 팔면체(octahedral coordination)이다. 이러한 금속 수산화 팔면체는 가장자리를 공유(edge-sharing)하면서 2차원 평면 구조를 형성하며, 이러한 구조가 반복적으로 배열되어 금속 수산화물 층(brucite-like layer)을 이루게 된다. 이후 이러한 층들이 정전기적 상호작용과 수소결합에 의해 적층되면서 LDH의 전체 결정 구조가 형성된다[16].

Figure 3은 LDH의 전형적인 결정 구조를 나타낸 모식도이다. 금속 수산화물 층은 brucite-like 구조를 가지며, 층간에는 전하 보상을 위한 음이온과 물 분자가 존재한다. LDH 구조의 중요한 특징 중 하나는 층간 음이온의 종류에 따라 층간 거리(interlayer spacing)가 변화할 수 있다는 점이다. 예를 들어 탄산 이온(CO_3^{2-}), 질산 이온(NO_3^-), 황산 이온(SO_4^{2-}) 등 다양한 음이온이 층간에 삽입될 수 있으며, 이러한 층간 음이온은 LDH의 구조 안정성과 화학적 특성에 영향을 미친다[17].

또한 LDH는 다양한 금속 조성을 가질 수 있다는 점에서 매우 높은 구조적 유연성을 가진다. 2가 금속으로는 Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} 등이 사용될 수 있으며, 3가 금속으로는 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 등이 포함될 수 있다. 이러한 금속 조성 조절은 LDH의 전자구조 및 화학적 반응성을 변화시킬 수 있으며, 특히 전기화학 촉매 분야에서 중요한 역할을 한다[18]. NiFe-LDH는 이러한 LDH 구조 중에서도 산소발생반응(OER) 촉매로서 가장 널리 연구되는 시스템 중 하나이다. Ni 기반 수산화물 층 내에 Fe^{3+} 이온이 부분적으로 치환되면 층의 전하 밀도와 전자구조가 변화하며, 이러한 변화는 전기화학 반응에서 활성 사이트 형성에 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 또한 NiFe-LDH는 일반적으로 수 나노미터 두께의 nanosheet 형태로 합성되는 경우가 많으며, 이러한

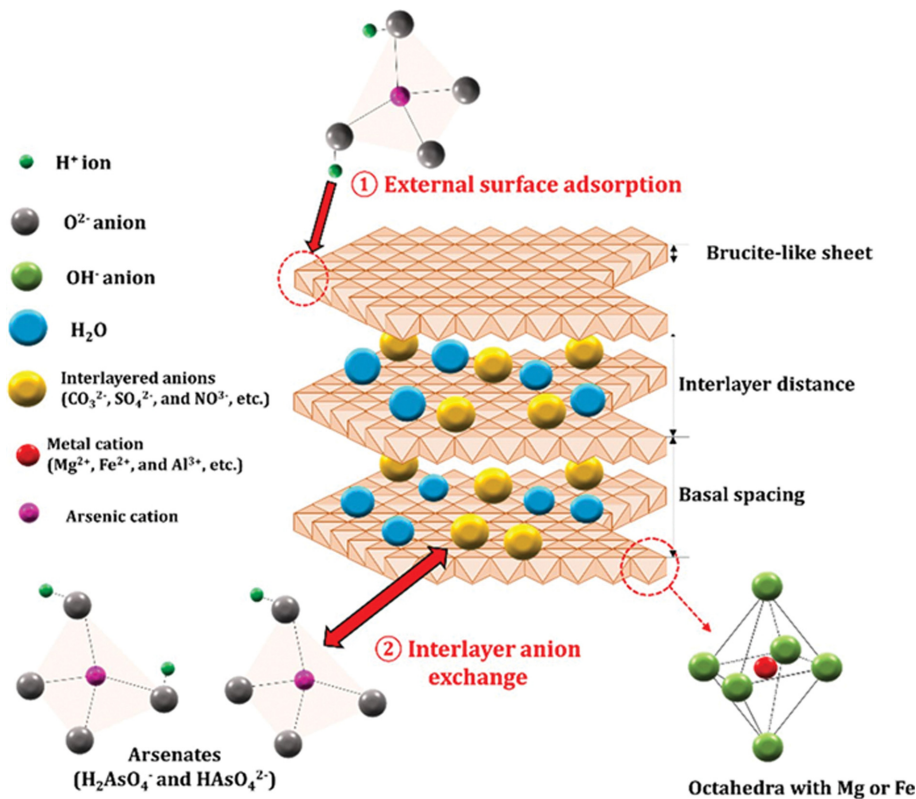


Fig. 3. Hydrotalcite-like layered crystal structure schematic and interlayer anions and water molecules. Reproduced from Ref. [17] under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND 4.0).

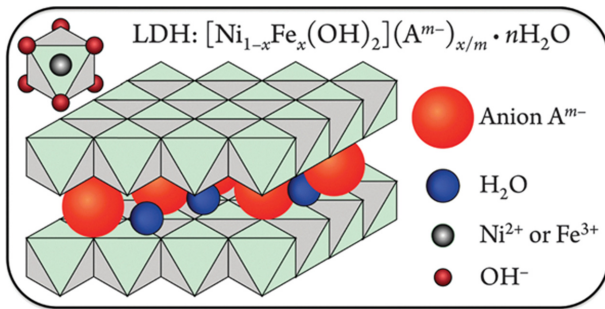


Fig. 4. Schematic illustration for the NiFe-LDH crystal structure. Reproduced from Ref. [19] under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence (CC BY-NC 3.0).

2차원 구조는 높은 비표면적과 풍부한 활성 사이트를 제공하여 촉매 반응에 유리한 특성을 나타낸다[14]. Figure 4는 NiFe LDH의 층상 구조와 금속 이온 배열을 나타낸 모식도이다. Ni^{2+} 와 Fe^{3+} 이온은 수산화물 층 내에서 팔면체 배위를 이루며 분포하고, 층간에는 음이온과 물 분자가 존재하여 구조적 안정성을 유지한다[19]. 이러한 층상 구조와 금속 조성의 조절 가능성은 NiFe-LDH가 산소발생반응 촉매로서 우수한 성능을 나타내는 중요한 구조적 기반을 제공한다.

2.3. NiFe-LDH의 결정성장 메커니즘

NiFe layered double hydroxide(NiFe LDH)는 알칼라인 산소발생반응(OER)에서 높은 촉매 활성을 나타내는 대표적인 전이금속 기반 층상 물질로, 다양한 합성 방법을 통해 형성될 수 있다. 일반적으로 NiFe LDH는 공침법(co-precipitation), 수열합성(hydrothermal synthesis), 전기화학적 침적(electrodeposition) 등의 방법을 통해 합성되며, 이러한 과정에서 금속 이온의 가수분해와 핵생성(nucleation), 그리고 층상 구조의 결정 성장이 순차적으로 진행된다[20]. NiFe LDH 형성의 초기 단계에서는 용액 내 Ni^{2+} 와 Fe^{3+} 이온이 수산화 이온과 반응하여 금속 수산화물 핵을 형성한다. 이후 이러한 핵을 중심으로 금속

수산화 팔면체(MO_6)가 가장자리를 공유(edge-sharing)하며 연결되면서 brucite-like hydroxide layer가 형성된다. 이러한 금속 수산화물 층은 2차원 방향으로 우선적으로 성장하며, 층간 방향에서는 상대적으로 약한 정전기적 상호작용에 의해 적층되면서 LDH 구조가 형성된다[21].

NiFe LDH의 중요한 구조적 특징은 2차원 판상 구조(nanosheet morphology)이다. 이러한 구조는 층 내 방향으로의 강한 금속-수산화 결합과 층간 방향의 약한 정전기적 상호작용으로 인해 형성된다. 따라서 결정 성장은 주로 평면 방향으로 진행되며, 결과적으로 수 나노미터 두께의 얇은 nanosheet 또는 nanoplate 구조가 형성된다. 이러한 2차원 구조는 높은 비표면적과 풍부한 활성 사이트를 제공하여 전기화학 촉매 반응에 유리한 특성을 나타낸다[22]. 수열합성(hydrothermal synthesis)은 NiFe LDH 나노구조를 형성하는 가장 널리 사용되는 방법 중 하나이다. 이 방법에서는 고온 및 고압 조건에서 금속 이온의 가수분해와 재결정 과정이 동시에 진행되며, 이러한 과정에서 결정성이 높은 LDH nanosheet가 형성된다. 또한 반응 온도, 금속 이온 농도, 반응 시간 등의 합성 조건을 조절함으로써 nanosheet의 크기와 두께를 조절할 수 있다[22]. Figure 5는 NiFe LDH nanosheet의 XRD 결정구조 결과 및 전자현미경 이미지를 나타내며, 얇은 2차원 판상 구조가 형성되는 것을 보여준다.

한편 전기화학적 침적(electrodeposition)은 전극 표면에서 NiFe LDH를 직접 성장시킬 수 있는 방법으로, 전극 근처에서의 국소적인 pH 증가에 의해 금속 수산화물이 형성되면서 LDH 구조가 성장한다. 이러한 방법은 전극과 촉매 사이의 전기적 접촉을 향상시킬 수 있으며, 전기화학 촉매 연구에서 널리 활용되고 있다[23]. 또한 최근 연구에서는 계층적 구조(hierarchical structure)를 갖는 NiFe LDH 나노구조의 합성이 보고되고 있으며, 이러한 구조는 촉매 활성 면적을 증가시키고 전해질과의 접촉을 향상시키는 장점을 가진다. 예를 들어 초박막 LDH nanosheet가 다공성 구조를 형성하도록 설계하면 전하 전달과 반응 물질 확산을 동시에 향상시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다[24]. Figure 6은 전극 표면에서 NiFe

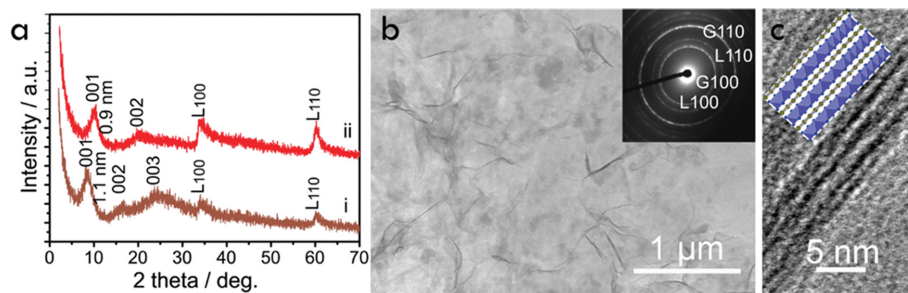


Fig. 5. XRD and transmission electron microscopy image of Ni-Fe hydroxide nanosheets forming layered structures. Reproduced with permission from [22].

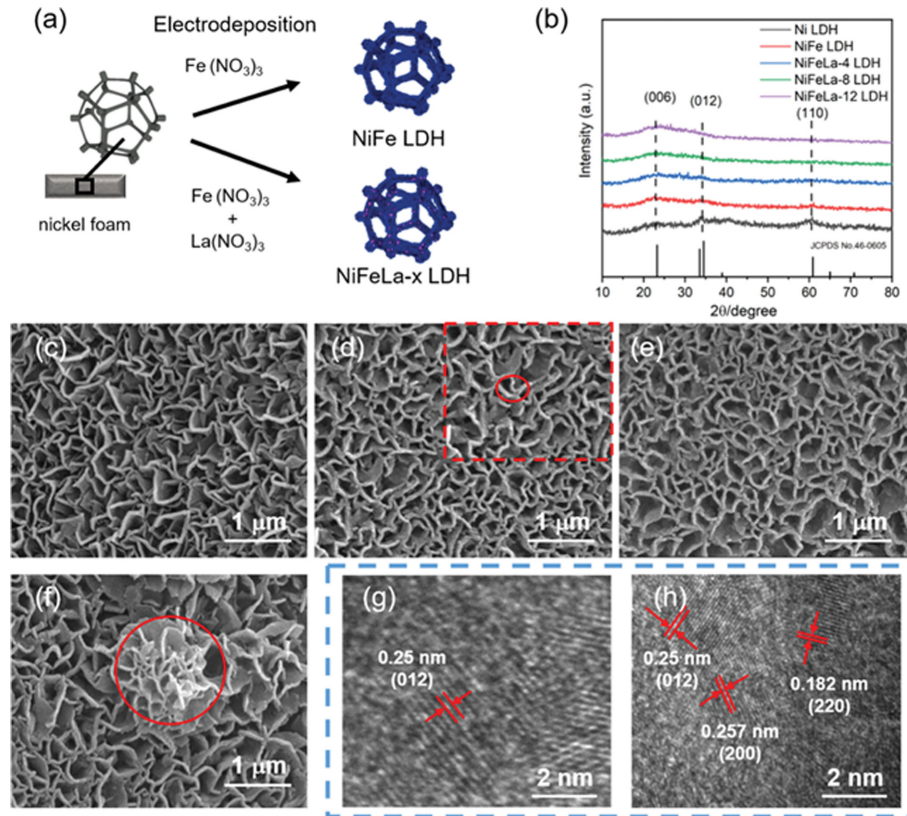


Fig. 6. Schematic of the electrodeposition of La-doped NiFeLDH nanosheet arrays on Ni foam. La^{3+} incorporation into the LDH lattice modulates the electronic structure, improving conductivity and OER performance. Reproduced with permission from Ref. [23].

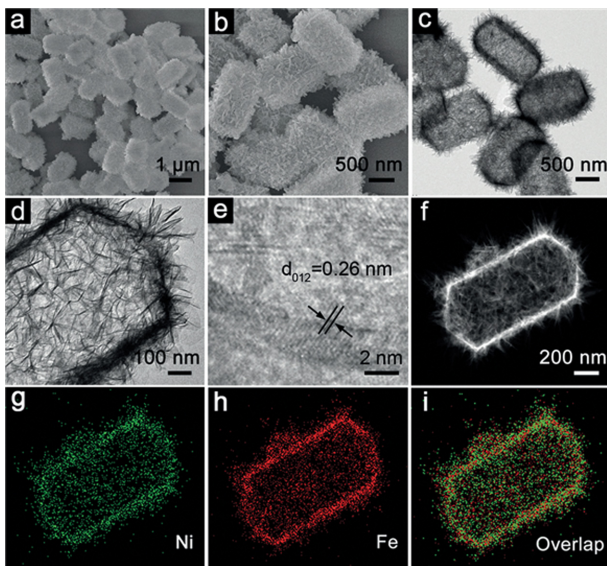


Fig. 7. Hierarchical hollow nanoprism structure composed of ultrathin Ni-Fe layered double hydroxide nanosheets. Reproduced with permission from [24].

LDH가 전기화학적으로 성장하는 과정을 개략적으로 나타낸 모식도이다. 또한 Figure 7은 NiFe LDH nanosheet가 형성되는 결정 성장 과정을 나타낸 모식도로, 금속 수산화 핵 형성 이후 2차원 방향으로의 성장에 의해 층

상 구조가 형성되는 과정을 보여준다.

2.4. NiFe-LDH의 결정구조 - 산소발생반응 활성 상관관계

NiFe layered double hydroxide(NiFe LDH)는 알칼라인 조건에서 매우 높은 산소발생반응(OER) 활성을 나타내는 대표적인 전이금속 기반 촉매로 알려져 있으며, 이러한 촉매 성능은 금속 조성, 전자 구조, 그리고 결정 구조와 밀접한 관련이 있다. 특히 Ni 기반 수산화물 구조에 Fe가 도입될 경우 OER 활성이 크게 향상된다는 사실은 여러 연구를 통해 보고되었으며, 이는 NiFe LDH가 OER 촉매 연구에서 중요한 모델 시스템으로 활용되는 이유 중 하나이다[25]. NiFe LDH에서 Fe의 도입은 촉매의 전자 구조를 변화시키고 활성 사이트 형성에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. Operando X-ray absorption spectroscopy(XAS)를 이용한 연구에 따르면 OER 조건에서 NiFe LDH는 NiOOH 와 유사한 활성 상으로 전환되며, 이 과정에서 Fe 중심이 촉매 활성에 중요한 역할을 할 수 있음이 보고되었다[26,27]. 이러한 결과는 NiFe 기반 촉매에서 Fe가 단순한 도핑 원소가 아니라 실제 반응 활성과 밀접하게 관련된 중심 원소일 수 있음을 시사한다. 또한 Ni와 Fe 사이의 전자적 상호작용

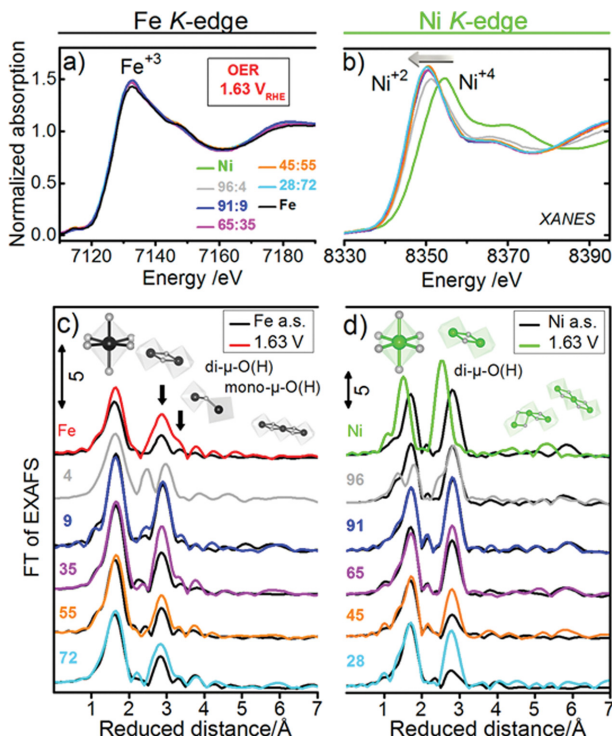


Fig. 8. Operando X-ray absorption spectroscopy identifying active Fe sites in NiFe (oxy)hydroxide during the oxygen evolution reaction. Reproduced with permission from [28].

은 촉매의 전기화학적 특성에 중요한 영향을 미친다. Ni 중심과 Fe 중심 사이의 전자 구조 상호작용은 OER 반응 중 형성되는 중간종(*OH, *O, *OOH)의 흡착 에너지를 조절할 수 있으며, 이러한 효과는 반응 에너지 장벽을 감소시키고 촉매 활성을 향상시키는 요인으로 작용한다[28].

OER은 일반적으로 촉매 표면에 흡착된 반응 중간종을 거치는 단계적 반응으로 진행된다. Adsorption evolution mechanism(AEM)에 따르면 촉매 표면에서 *OH, *O, *OOH와 같은 중간종이 순차적으로 형성되며 최종적으로 산소 분자가 생성된다. 이때 각 반응 단계의 자유에너지 변화는 촉매의 과전압(overpotential)과 직접적으로 관련되며, 중간종의 흡착 에너지가 촉매 성능을 결정하는 중요한 인자로 작용한다[29]. 또한 최근 연구에서는 NiFe LDH 촉매에서 격자 산소가 반응에 참여할 가능성도 제시되고 있다. 이러한 lattice oxygen mechanism은 촉매의 전자 구조 및 금속-산소 결합 특성과 밀접하게 관련되어 있으며, 기존의 흡착 기반 반응 메커니즘과 함께 OER 촉매 활성을 이해하는 중요한 개념으로 제시되고 있다 [13]. Figure 8은 operando X-ray absorption spectroscopy 분석을 통해 NiFe (oxy)hydroxide에서 활성 Fe 사이트가 형성되는 것을 보여준다. 이러한 결과는 NiFe 기반 촉매에서 Fe 중심이 OER 활성화에 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다[28]. 또한 Figure 9는 전이금속 산화물

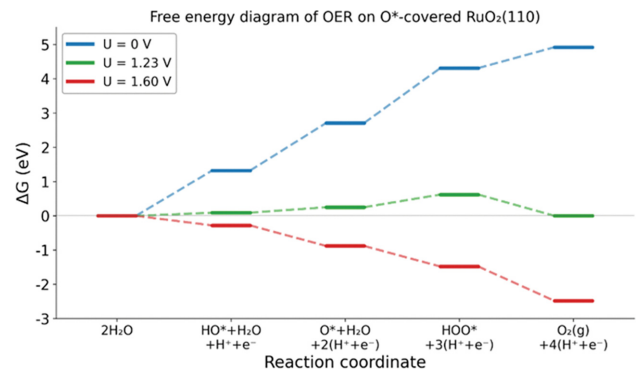


Fig. 9. Free-energy diagram of oxygen evolution reaction intermediates (*OH, *O, *OOH) on transition-metal oxide surfaces. Redrawn based on the data from Ref. [29].

촉매 표면에서의 OER 자유에너지 다이어그램을 나타내며, 반응 중간종의 흡착 에너지가 촉매 활성과 밀접하게 관련되어 있음을 보여준다[29]. 이러한 구조-활성 상관관계에 대한 이해는 고성능 OER 촉매 설계를 위한 중요한 기초 정보를 제공한다.

2.5. NiFe-LDH의 합성 및 결정성장 전략

NiFe layered double hydroxide(NiFe LDH)의 촉매 성능은 합성 방법에 따라 결정되는 결정 구조, 나노시트 두께, 비표면적, 그리고 결합 구조 등에 의해 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다. 따라서 합성 전략의 선택과 최적화는 고성능 OER 촉매를 설계하기 위한 핵심적인 요소로 간주된다. 현재까지 NiFe-LDH의 합성에는 공침법(co-precipitation), 수열합성법(hydrothermal synthesis), 전기화학적 침적법(electrodeposition), 그리고 박리법(exfoliation) 등 다양한 접근법이 보고되어 있으며, 각각의 방법은 고유한 장점과 한계를 가지고 있다. 공침법은 NiFe LDH를 합성하는 가장 기본적이고 널리 사용되는 방법으로, Ni^{2+} 와 Fe^{3+} 이온이 포함된 수용액에 염기를 첨가하여 금속 수산화물을 동시에 침전시키는 원리에 기반한다. 이 방법은 간단한 공정과 낮은 비용이라는 장점을 가지며, 금속 이온의 비율과 반응 pH를 조절함으로써 조성 제어가 용이하다는 특징이 있다.

Hou 등은 상온 조건에서 과황산암모늄과 암모니아수를 이용한 신속한 공침법을 통해 초박막 NiFe LDH 나노시트를 그래프 스케일로 대량 합성하는 방법을 보고하였으며, Ni/Fe 비율에 따른 OER 활성 변화를 실험적 및 이론적으로 체계적으로 분석하였다[30]. 이 연구에서 Ni_2Fe_1 조성의 LDH 나노시트가 $263 \text{ mV}(10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ 기준})$ 의 낮은 과전압을 나타내었으며, 이는 최적화된 물 분자 흡착 에너지와 활성 NiOOH 상의 형성 에너지에 기인하는 것으로 분석되었다. 한편 공침법으로 합성되는 NiFe LDH는 일반적으로 층간에 탄산 이온(CO_3^{2-})이 강

하게 삽입되어 있어 층간 음이온 교환이 어렵다는 한계가 있는 것으로 알려져 있다. Dang 등은 이러한 문제를 해결하기 위해 비탄산 이온(non-carbonate anion)이 삽입된 NiFe LDH를 직접 합성하는 전략을 개발하고, 층간 음이온의 종류가 전기화학적 촉매 활성화에 미치는 영향을 체계적으로 규명하였다[31]. 이 연구는 층간 화학 환경의 조절이 NiFe LDH의 OER 성능을 최적화하는 중요한 전략임을 제시하였다.

전기화학적 침적법은 전극 기판 위에 NiFe LDH를 직접 성장시킬 수 있다는 점에서 자립형(self-supported) 전극 제작에 매우 유리한 방법이다. Lu 등은 이 방법을 이용하여 Ni foam 위에 3차원 NiFe-LDH 필름을 성장시키고, 기판과 촉매 사이의 우수한 전기적 접촉에 의해 높은 OER 활성을 달성할 수 있음을 보고하였다[32]. 전기화학적 침적법에서는 인가 전위에 의해 전극 표면에서 질산 이온의 환원이 일어나면서 국소적으로 pH가 증가하고, 이러한 pH 증가에 의해 Ni^{2+} 와 Fe^{3+} 이온이 수산화물로 침전되면서 LDH 구조가 형성된다. 이 과정에서 전류밀도, 침적 시간, 전해질 조성 등의 조건을 조절함으로써 나노시트의 두께, 밀도, 결정성을 제어할 수 있으며, 이는 촉매의 활성 면적과 전하 전달 특성에 직접적인 영향을 미친다. 한편 NiFe LDH의 OER 촉매 활성을 극대화하기 위해서는 나노시트의 두께를 최소화하여 활성 사이트의 노출을 증가시키는 것이 중요한 전략으로 인식되고 있다.

Song과 Hu는 벌크 LDH를 용매 내에서 박리(exfoliation)

하여 단층 또는 수층 수준의 초박막 나노시트를 얻는 방법을 보고하고, 박리에 의한 비표면적 증가가 OER 활성을 크게 향상시킬 수 있음을 입증하였다[33]. 이러한 하향식(top-down) 접근법은 벌크 LDH의 층간 약한 결합을 이용하여 개별 나노시트를 분리하는 원리에 기반하며, 포름아미드(formamide) 등의 용매에서 기계적 교반이나 초음파 처리를 통해 수행된다. Figure 10은 박리법에 의해 제조된 NiFe LDH 나노시트의 형태학적 차이를 비교한 전자현미경 이미지이다.

나아가 Zhao 등은 상향식(bottom-up) 접근법을 통해 3 nm 이하의 초미세 단층 LDH 나노시트를 직접 합성하는 전략을 보고하였으며, 이러한 극도로 얇은 나노시트가 벌크 대비 현저히 향상된 전기화학적 수산화 활성을 나타냄을 확인하였다[34]. 이 연구에서는 나노시트의 두께 감소가 활성 금속 원자의 노출 비율을 극대화하고 전자구조를 변형시켜 OER 중간종의 흡착 에너지를 최적화하는 효과를 가지는 것으로 분석되었다. 종합적으로 NiFe LDH의 합성 전략은 촉매의 구조적 특성을 결정하는 가장 근본적인 요소이며, 공침법의 간편성과 대량 합성 가능성, 수열합성법의 높은 결정성, 전기화학적 침적법의 자립형 전극 직접 성장 능력, 그리고 박리법 및 초박막 합성법의 활성 사이트 극대화 효과를 적절히 활용하는 것이 고성능 OER 촉매 개발의 핵심이다. 또한 층간 음이온 제어, 결정 성장 방향의 조절, 계층적 구조(hierarchical structure) 설계 등 합성 과정에서의 미세 구조 제어 전략은 NiFe LDH 기반 촉매의 성능을 한

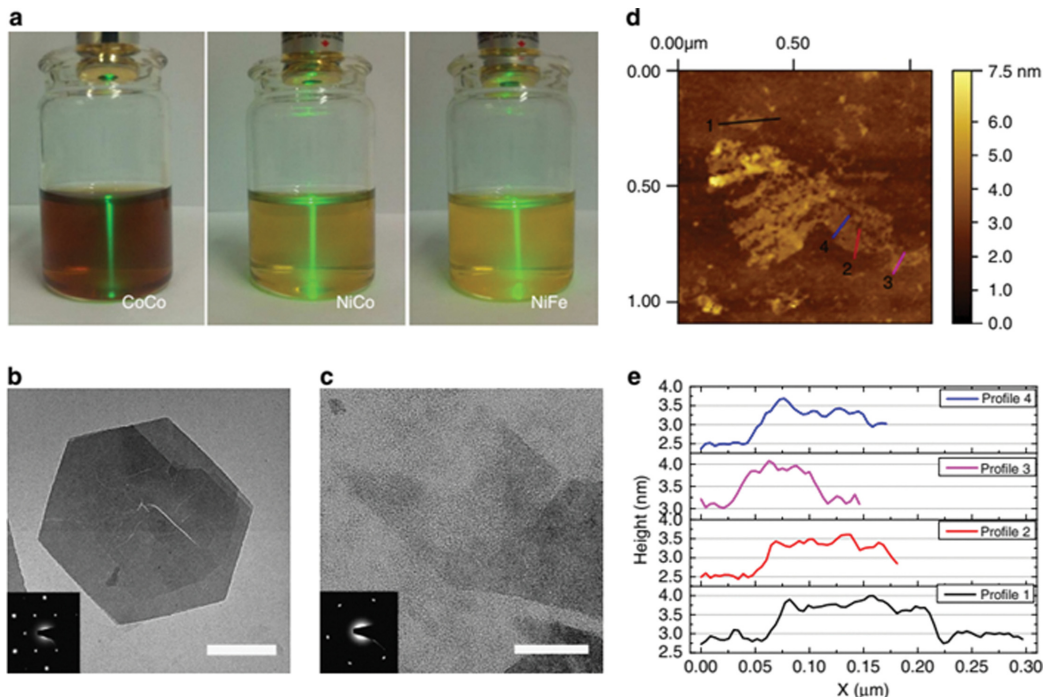


Fig. 10. TEM, AFM, and optical characterization of exfoliated single-layer NiFe-LDH nanosheets. Reproduced from Ref. [33] under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0).

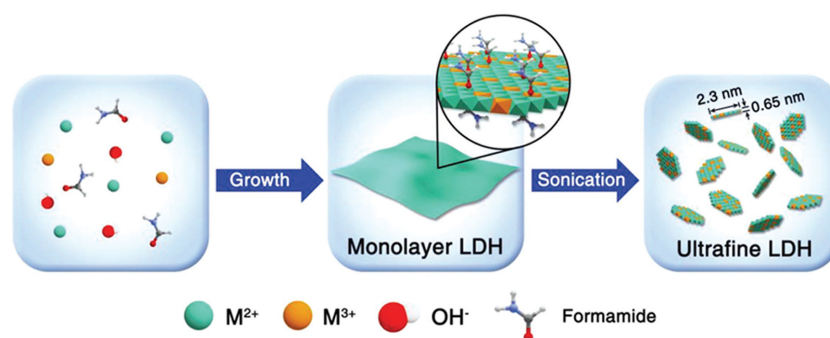


Fig. 11. Synthetic scheme for sub-3 nm ultrafine monolayer NiFe-LDH nanosheets. Reproduced with permission from [34].

단계 더 향상시킬 수 있는 중요한 방향으로 제시되고 있다. Figure 11은 합성 전략에 따른 NiFe LDH의 구조적 특성(나노시트 두께, 비표면적, 결정성)과 OER 촉매 활성 간의 상관관계를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

3. 결 론

본 리뷰에서는 알칼라인 물 전기분해에서 산소발생반응(OER) 촉매로 주목받고 있는 NiFe layered double hydroxide(NiFe-LDH)의 결정구조, 성장 메커니즘, 구조-활성 상관관계, 그리고 합성 전략에 대해 포괄적으로 고찰하였다. OER은 네 개의 전자와 양성자가 관여하는 다단계 반응으로, 촉매 표면에서 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OOH}$ 등의 반응 중간종을 거쳐 진행되며, 각 단계의 자유에너지 장벽이 촉매의 과전압과 활성을 결정하는 핵심 요인으로 작용한다. NiFe-LDH는 brucite 유사 금속 수산화물 층과 층간 음이온으로 구성된 2차원 층상 구조를 가지며, Ni^{2+} 와 Fe^{3+} 이온이 팔면체 배위를 이루어 가장자리를 공유하면서 연결되는 구조적 특징을 갖는다. 이러한 층상 구조는 금속 조성의 유연한 조절이 가능하고, 높은 비표면적과 풍부한 활성 사이트를 제공한다는 점에서 OER 촉매로서 매우 유리한 구조적 기반을 제공한다. NiFe-LDH의 결정성장은 용액 내 금속 이온의 가수분해와 핵생성에서 시작되어 층 내 방향으로의 우선적인 2차원 성장을 통해 진행되며, 합성 방법과 조건에 따라 나노시트의 두께, 크기, 결정성, 그리고 결함 구조가 크게 달라진다. Operando 분석 기법을 활용한 연구들은 OER 반응 조건에서 NiFe-LDH가 NiOOH 유사 활성 상으로 전환되며, Fe 중심이 실제 촉매 활성화에 핵심적인 역할을 수행할 수 있음을 밝혔다. 이러한 결과는 NiFe-LDH에서 Ni와 Fe 사이의 전자적 상호작용이 OER 중간종의 흡착 에너지를 최적화하고 반응 에너지 장벽을 낮추는 데 기여한다는 것을 시사한다. 합성 전략 측면에서 공침법은 간편한 공정과 대량 합성의 가능성을, 수열합성법은 높은 결정성과 구조 제어의 용이성을, 전기화학적 침

적법은 전극 기관 위에 자립형 촉매를 직접 성장시킬 수 있다는 장점을 각각 가지고 있다. 또한 박리법과 초미세 나노시트 합성법은 활성 사이트의 노출을 극대화하고 전자구조를 변형시켜 촉매 활성을 현저히 향상시킬 수 있는 전략으로 확인되었다. 층간 음이온의 종류를 제어하는 접근법 역시 NiFe-LDH의 전기화학적 특성을 최적화하는 중요한 수단으로 제시되었다. 향후 NiFe-LDH 기반 OER 촉매의 성능을 한 단계 더 향상시키기 위해서는 합성 과정에서의 정밀한 구조 제어와 함께, 반응 조건에서의 실시간 구조 변환에 대한 심층적 이해가 필요하다. 특히 나노시트 두께와 결정성의 동시 최적화, 결함 및 공공(vacancy) 엔지니어링을 통한 전자구조 조절, 그리고 계층적 나노구조 설계를 통한 물질 전달 및 전자 전달의 동시 향상은 고성능 OER 촉매 개발을 위한 핵심적인 연구 방향이 될 것으로 전망된다.

감사의 글

이성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(RS-2024-00342443).

References

- [1] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandelov and U. Stimming, "Trends in the exchange current for hydrogen evolution", *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) J23.
- [2] Y. Gorlin and T.F. Jaramillo, "A bifunctional nonprecious metal catalyst for oxygen reduction and water oxidation", *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 13612.
- [3] 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 (2013) 8452.
- [4] L. Trotochaud, S.L. Young, J.K. Ranney and S.W. Boettcher, "Nickel-iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation", *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6744.

- [5] Y. Surendranath, M. Dincă and D.G. Nocera, "Electrolyte-dependent electrosynthesis and activity of cobalt-based water oxidation catalysts", *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 2615.
- [6] D.G. Evans and X. Duan, "Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine", *Chem. Commun.* 5 (2006) 485.
- [7] D.A. Corrigan, "The catalysis of the oxygen evolution reaction by iron impurities in thin film nickel oxide electrodes", *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 377.
- [8] M. Gong and H. Dai, "A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts", *Nano Res.* 8 (2015) 23.
- [9] D. Friebe, M.W. Louie, M. Bajdich, K.E. Sanwald, Y. Cai, A.M. Wise, M.-J. Cheng, D. Sokaras, T.-C. Weng, R. Alonso-Mori, R.C. Davis, J.R. Bargar, J.K. Nørskov, A. Nilsson and A.T. Bell, "Identification of highly active Fe sites in (Ni,Fe)OOH for electrocatalytic water splitting", *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1305.
- [10] S. Hu, M.R. Shaner, J.A. Beardslee, M. Lichterman, B.S. Brunschwig and N.S. Lewis, "Amorphous TiO₂ coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation", *Science* 344 (2014) 1005.
- [11] S. Trasatti, "Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine", *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1503.
- [12] 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, "Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces", *ChemCatChem* 3 (2011) 1159.
- [13] A. Grimaud, O. Diaz-Morales, B. Han, W.T. Hong, Y.-L. Lee, L. Giordano, K.A. Stoerzinger, M.T.M. Koper and Y. Shao-Horn, "Activating lattice oxygen redox reactions in metal oxides to catalyze oxygen evolution", *Nature Chem.* 9 (2017) 457.
- [14] F. Dionigi and P. Strasser, "NiFe-based (oxy)hydroxide catalysts for oxygen evolution reaction in non-acidic electrolytes", *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600621.
- [15] F. Cavani, F. Trifirò and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications", *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [16] X. Duan and D.G. Evans (Eds.), "Layered double hydroxides", *Structure and bonding*, Springer, 2006, Volume 119, pp. 1-87.
- [17] S. Jeon, D. Kim, S. Kim, S. Wang, W. Cho and M. Lee, "As, Pb and Cu stabilization by a mixture type of Mg-Fe layered double hydroxide (LDH) with oyster shell: Laboratory and field evaluations", *Water Air Soil Pollut.* 235 (2024) 669.
- [18] Q. Wang and D. O'Hare, "Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets", *Chem. Rev.* 112 (2012) 4124.
- [19] B.M. Hunter, W. Hieringer, J.R. Winkler, H.B. Gray and A.M. Müller, "Effect of interlayer anions on [NiFe]-LDH nanosheet water oxidation activity", *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1734.
- [20] H. Han, K.M. Kim, J.H. Ryu, H.J. Lee, J. Woo, G. Ali, K.Y. Chung, T. Kim, S. Kang, S. Choi, J. Kwon, Y.-C. Chung, S. Mhin and T. Song, "Boosting oxygen evolution reaction of transition metal layered double hydroxide by metalloid incorporation", *Nano Energy* 75 (2020) 104945.
- [21] M.W. Louie and A.T. Bell, "An investigation of thin-film Ni-Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen", *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 12329.
- [22] W. Ma, R. Ma, C. Wang, J. Liang, X. Liu, K. Zhou and T. Sasaki, "A Superlattice of alternately stacked Ni-Fe hydroxide nanosheets and graphene for efficient splitting of water", *ACS Nano* 9 (2015) 1977.
- [23] R. Xu, X. Wang, Z. Yang, Y. Chang, X. Chen, J. Wang and H. Li, "Electrodeposition fabrication of La-doped NiFe layered double hydroxide to improve conductivity for efficient overall water", *ACS Appl. Energy Mater.* 7 (2024) 3866.
- [24] L. Yu, J.F. Yang, B.Y. Guan, Y. Lu and X.W. Lou, "Hierarchical hollow nanoprisms based on ultrathin Ni-Fe layered double hydroxide nanosheets with enhanced electrocatalytic activity towards oxygen evolution", *Angew. Chem.* 130 (2018) 178.
- [25] 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 (2011) 1383.
- [26] K.A. Stoerzinger, M. Risch, B. Han and Y. Shao-Horn, "Recent insights into manganese oxides in catalyzing oxygen reduction kinetics", *ACS Catal.* 5 (2015) 6021.
- [27] B.M. Hunter, H.B. Gray and A.M. Müller, "Earth-abundant heterogeneous water oxidation catalysts", *Chem. Rev.* 116 (2016) 14120.
- [28] M. Görlin, P. Chernev, J.F. de Araújo, T. Reier, S. Dresp, B. Paul, R. Krähnert, H. Dau and P. Strasser, "Oxygen evolution reaction dynamics, faradaic charge efficiency, and the active metal redox states of Ni-Fe oxide water splitting electrocatalysts", *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 5603.
- [29] J. Rossmeisl, Z.-W. Qu, H. Zhu, G.-J. Kroes and J.K. Nørskov, "Electrolysis of water on oxide surfaces", *J. Electroanal. Chem.* 607 (2007) 83.
- [30] C. Hou, Z. Cui, S. Zhang, W. Yang, H. Gao and X. Luo, "Rapid large-scale synthesis of ultrathin NiFe-layered double hydroxide nanosheets with tunable structures as robust oxygen evolution electrocatalysts", *RSC Adv.* 11 (2021) 37624.
- [31] L. Dang, H. Liang, J. Zhuo, B.K. Lamb, H. Sheng, Y. Yang and S. Jin, "Direct synthesis and anion exchange of noncarbonate-intercalated NiFe-layered double hydroxides and the influence on electrocatalysis", *Chem. Mater.* 30 (2018) 4321.
- [32] Z. Lu, W. Xu, W. Zhu, Q. Yang, X. Lei, J. Liu, Y. Li, X. Sun and X. Duan, "Three-dimensional NiFe layered double hydroxide film for high-efficiency oxygen evolution reaction", *Chem. Commun.* 50 (2014) 6479.
- [33] F. Song and X. Hu, "Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis", *Nat. Commun.* 5 (2014) 4477.
- [34] Y. Zhao, X. Zhang, X. Jia, G.I.N. Waterhouse, R. Shi, X. Lu, L.Z. Wu, C.H. Tung, D. O'Hare and T. Zhang, "Sub-3 nm ultrafine monolayer layered double hydroxide nanosheets for electrochemical water oxidation", *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703585.