

중공 ZIF를 이용한 RuO₂/h-Co₃O₄ 촉매의 합성 및 산소 발생 반응으로의 활용

구윤모¹ · 이영빈¹ · 임경민 · 김진수[†]

경희대학교 화학공학과
(2023년 2월 14일 접수, 2023년 3월 13일 채택)

Synthesis of RuO₂/h-Co₃O₄ Electrocatalysts Derived from Hollow ZIF and Their Applications for Oxygen Evolution Reaction

Yoonmo Koo¹, Youngbin Lee¹, Kyungmin Im and Jinsoo Kim[†]

Department of Chemical Engineering (Integrated Engineering), Kyung Hee University, Yongin-si 17104, Republic of Korea
(Received February 14, 2023; Accepted March 13, 2023)

초 록

물의 전기 분해 효율을 향상시키기 위해 산소발생반응(OER)의 반응 속도를 가속화하며 고성능과 장기 안정성을 가진 OER 전기촉매 개발이 필수적이다. 본 연구에서는 고효율의 OER 전기촉매를 합성하기 위해 중공 금속-유기골격체(MOF)로부터 유도된 루테늄-코발트 산화물 촉매를 개발하였다. 합성된 촉매는 루테늄의 표면 노출을 증대시킴으로써 낮은 Tafel 기울기와 10 mA/cm²의 전류밀도에서 386 mV의 낮은 과전위가 관찰되었다. 또한 상용 RuO₂ 촉매 대비 높은 질량 활성과 안정성을 보여, 귀금속 촉매를 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract

To improve the efficiency of water electrolysis, it is essential to develop an oxygen evolution reaction (OER) electrocatalyst with high performance and long-term stability, accelerating the reaction rate of OER. In this study, a hollow metal-organic framework (MOF)-derived ruthenium-cobalt oxide catalyst was developed to synthesize an efficient OER electrocatalyst. As the synthesized catalyst increases the surface exposure of ruthenium, a low overpotential (386 mV) was observed at a current density of 10 mA/cm² with a low Tafel slope. It is expected to be able to replace noble metal catalysts by showing higher mass activity and stability than commercial RuO₂ catalysts.

Keywords: Hollow structure, Metal-organic frameworks, Zeolitic imidazolate framework, Water splitting, Oxygen evolution reaction

1. 서 론

전기화학적 물 분해는 깨끗하고 지속 가능한 수소를 생산할 수 있는 방법이며, 환경오염과 에너지 위기에 대해 증가하는 우려를 완화할 수 있는 방법으로 큰 관심을 받고 있다[1,2]. 그러나 음극에서 일어나는 산소 발생 반응(OER)의 느린 반응속도에 의해 야기된 높은 과전위 때문에 수소의 대규모 생산은 여전히 도전적이며[3-5], 이를 위해 OER 반응을 가속화하기 위한 효율적이고 내구성이 우수한 촉매의 개발이 시급하다[6-8]. 일반적으로 귀금속 루테늄(Ru) 및 이리듐(Ir) 산화물은 높은 촉매 활성을 보여 OER의 상용 촉매로서 이용되어 왔다.

그러나 지역적 편재성과 높은 비용을 고려할 때 광범위한 적용을 하기에는 실용적이지 않다[9-11]. 따라서 고가의 귀금속 나노 촉매를 대체하기 위한 높은 촉매 활성, 우수한 전기화학적 안정성 및 낮은 비용을 갖는 OER용 촉매의 정교한 설계 및 제조가 시급히 요구되고 있다 [12,13].

효율적인 OER 전기 촉매의 개발을 목표로 수많은 노력이 이루어져 왔으며, 많은 전이금속 기반 촉매가 집중적으로 연구 및 개발되어 왔다. 특히, 전이금속 기반 산화물은 합성이 용이하고 비용이 저렴하며, 구조 및 조성의 조절이 용이하다는 장점 때문에 관심이 높아지고 있다[14,15]. 그럼에도 불구하고 본질적으로 낮은 전기전도도는 대부분의 전이금속 기반 산화물 촉매의 효율적인 전자 전달을 크게 제한하였고, 이는 결국 전기 촉매 OER 활성을 저하시켰다. 따라서 전이금속 산화물의 전기적 특성을 합리적으로 조정하고 최적화하는 것은 OER 성능을 향상시키기 위한 전략이 될 수 있다[16]. 전기적 특성 및 전자 전달과 관련하여, 촉매 활성점의 헤드로 원자 도핑 또는 결합은 전자 구조를 조절하여 촉매 활성을 증가시키는 데 유리한 것으로 알려져 있다. 특히 귀금속 중 상대적으로 비용이 저렴하고 d-orbital에 전자가

¹ These authors contributed equally to this work.

[†] Corresponding Author: Kyung Hee University
Department of Chemical Engineering (Integrated Engineering), Yongin-si 17104, Republic of Korea
Tel: +82-31-201-2492 e-mail: jkim21@khu.ac.kr

풍부한 루테늄(Ru)은 흡착된 산소(O_{ads})에 적절한 흡착에너지를 갖는 것으로 밝혀져 고성능 OER 전기 촉매를 구성할 수 있는 기회를 제공하고 있다[17,18].

최근 보고된 문헌에 의하면, OER 촉매를 중공 구조로 합성할 경우 표면에 노출된 활성점이 더 많고, 물질전달 저항이 감소하여 전기 촉매 반응이 크게 향상됨을 입증되었다[19]. 이를 기반으로 본 연구에서는 루테늄과 코발트가 결합된 구조의 촉매를 합성하기 위해 MOF 템플릿 기반 접근법을 시도하였다. 금속-유기골격체(MOFs)를 열처리하여 Co-N-C 형태의 촉매를 제조하고 루테늄을 소량 담지하여 RuO₂/h-Co₃O₄ 촉매를 합성하여 산소 발생 반응에 적용하였다. 촉매의 효과적인 물질전달을 위해 MOF 입자를 중공 구조로 합성하여 이를 OER 촉매 합성을 위한 템플릿으로 활용하였다. ZIF-67 (코발트 기반의 ZIF)과 ZIF-8 (아연 기반의 ZIF)은 결정성이 같아 에피택셜 성장(epitaxial growth)이 가능하기 때문에 ZIF-67 표면에 ZIF-8을 성장시키고, 내부의 ZIF-67을 에칭하여 중공 구조의 ZIF를 제작하였다. 열처리 이후, 성능 향상을 위해 백금보다 약 25배 저렴한 루테늄을 담지하였고, 폴리를 환원법을 통해 루테늄을 나노 입자 사이즈로 고르게 분산시켰다[20]. 촉매 합성이 우수한 금속 산화물 형태를 만들기 위해 고온의 산소조건 하에서 열처리를 진행하였고 루테늄의 사용량을 줄여 원가 절감 효과를 볼 수 있었다.

2. 실험 방법

2.1. 중공 ZIF의 합성

중공 ZIF는 먼저 ZIF-67을 합성한 후 표면에 ZIF-8을 성장시키고 수열 방법을 통해 내부의 ZIF-67을 에칭하여 합성하였다. ZIF-67은 1.14 g의 cobalt nitrate (Co(NO₃)₂ · 6H₂O, 98%, Sigma Aldrich)과 3.25 g의 2-methylimidazole (CH₃C₃H₂N₂H, 99%, Sigma Aldrich)을 각각 50 mL의 메탄올(MeOH, 99.5%, Daejung)에 분산시킨 뒤 혼합한 후 3 min간 격렬히 교반시킨 후, 24 h 동안 상온에서 교반 없이 반응시켜 합성하였다. 이후 7000 rpm으로 10 min 동안 원심분리기를 통해 분리하고 다시 메탄올(MeOH)에 분산시켜 세척을 3번 반복하여 진행하였다. 세척한 입자는 70 °C에서 12 h 건조하였다.

건조된 0.1 g의 ZIF-67을 60 mL의 MeOH에 분산시키고 0.744 g의 zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, 98%, Sigma Aldrich)과 0.206 g의 2-methylimidazole을 각각 30 mL의 MeOH에 분산시켰다. 위의 세 용액을 혼합한 후 10 min간 500 rpm으로 교반시킨 후, 혼합 용액을 테프론 비커를 포함한 오토클레이브(autoclave)에 넣고 100 °C에서 12 h 동안 수열 합성을 진행하였다. 반응 후 앞선 ZIF-67과 같은 조건으로 분리, 세척, 건조를 진행하여 최종 생성물을 수득하였다. 비교를 위하여 속이 비지 않은(non-hollow) 이중금속(Zn, Co) ZIF를 합성하였다. 3.25 g의 2-methylimidazole을 50 mL MeOH에 분산시키고, 0.786 g의 zinc nitrate hexahydrate, 0.38 g의 cobalt nitrate hexahydrate를 각각 25 mL에 MeOH에 분산시킨 후 중공 ZIF와 동일한 합성 조건에서 제조하였다.

2.2. RuO₂/h-Co₃O₄의 합성

중공 ZIF를 탄화(carbonization)시켜 h-Co-NC를 합성하고 산소 흐름에서 열처리를 진행하여 중공 Co₃O₄ (h-Co₃O₄)를 합성하였다. 탄화 공정 전에 탄닌산(C₇₆H₅₂O₄₆, Sigma Aldrich)으로 중공 ZIF를 코팅하여 입자의 형태를 유지하고자 하였다. 먼저 0.1 g의 중공 ZIF를 10 mL 증류수에 분산시키고, 24 mM 탄닌산 수용액 5 mL에 6 M KOH를 이용

하여 pH를 8로 조정하였다. 두 용액을 혼합하고 5 min 동안 교반한 후, 원심분리기를 통해 입자를 분리하고, MeOH에 분산시켜 세척을 3회 진행하였다. 분리된 입자는 진공 오븐에서 70 °C로 12 h 건조하였다. 건조된 입자는 아르곤(Ar) 분위기에서 1 min 당 2 °C의 속도로 800 °C까지 승온시킨 뒤 2 h 동안 열처리를 진행하여 h-Co-NC를 합성하였다.

이후 폴리를 환원법을 통해 루테늄(Ru)을 담지하고, 추가적인 산소 열처리를 통해 RuO₂/h-Co₃O₄를 합성하였다. 30 mg의 h-Co-NC를 10 mL의 ethylene glycol에 분산시킨 용액과 ruthenium chloride (RuCl₃, Sigma Aldrich) 12.68 mg을 5 mL ethylene glycol에 분산시킨 용액을 혼합한 후, 오일배스(oil bath)를 통해 130 °C에서 3 h 반응시켰다. 상온까지 식힌 뒤, 원심분리기를 통해 생성물을 분리하고, MeOH에 분산시켜 3회 세척을 진행하였다. 세척한 입자는 진공오븐에서 70 °C로 12 h 건조시켰다. 이후 생성물은 산소 분위기에서 분당 2 °C의 속도로 550 °C까지 승온시킨 뒤 2 h 동안 열처리를 진행하여 RuO₂/h-Co₃O₄를 합성하였다. 비교를 위하여 속이 비지 않은(non-hollow) RuO₂/Co₃O₄를 합성하기 위해, 우선 Zn와 Co의 이중금속 ZIF를 합성하였다. 50 mL MeOH에 분산된 3.25 g의 2-methylimidazole 용액과 각각 25 mL에 MeOH에 분산된 0.786 g의 zinc nitrate hexahydrate 및 0.38 g의 cobalt nitrate hexahydrate 용액을 혼합하여 (Zn, Co) bimetallic ZIF를 합성한 후 동일한 폴리를 합성법을 이용하여 루테늄을 첨가하고 열처리 하여 RuO₂/Co₃O₄를 합성하였다.

2.3. 특성 분석

제조된 입자의 형상은 FE-SEM (MERLIN, Car Zeiss STM, 독일)으로 분석하였고, 결정화도는 Cu-K α ($\theta = 1.54 \text{ \AA}$)의 소스를 갖는 XRD (MAC-18XHF, Rigaku, Japan)를 통해 20–80° 범위의 2 θ 범위에서 측정하였다. 또한, 샘플의 BET (Braunauer-Emmett-Teller) 비표면적과 기공구조 등은 N₂ 흡탈착 장치(Belsorp max, MicrotracBEL Corp., Japan)를 통해 계산하였고, 분석전 전처리(degassing) 공정은 150 °C에서 12 h 동안 실시하였다. 제조한 샘플의 화학적 구조 분석을 위하여 라만 분광기(Raman spectroscopy: inVia Raman Microscope, Reinshaw, England)를 활용하였다.

전기화학 분석은 Metrohm사의 Autolab potentiostat 장비를 사용하여, 삼전극계에서 진행하였다. 기준 전극은 Ag/AgCl을 사용하였고, 상대 전극으로는 백금 포일, 작동 전극은 0.196 cm²의 glass carbon (GC) 위에 촉매 잉크를 올려 분석을 진행하였다. 잉크는 촉매 5 mg, 50 μ L의 Nafion 용액(5 wt%, Sigma Aldrich), 0.5 mL의 IPA, 0.5 mL의 증류수를 섞어준 뒤, 10 min간 초음파 분산시키고 30 min간 교반하여 제조하였다. 잉크 10 μ L를 GC 위에 올리고 400 rpm의 스핀 코팅을 통해 고르게 건조시켰다. 선형 주사 전압전류법(linear sweep voltammetry, LSV)를 측정하기 위해 1 M KOH 용액에 고순도 아르곤 가스를 주입하고, 5 mV의 주사 속도와 작동전극을 1600 rpm의 회전 속도로 하여 분석을 진행하였다. 촉매의 내구성을 분석하기 위해 accelerated durability test (ADT)를 진행하였으며, 100 mV의 주사 속도, 1600 rpm의 회전 속도로 1.2 V에서 1.8 V까지 10,000 사이클 이후에 다시 성능 측정을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 RuO₂/h-Co₃O₄ 합성 과정을 나타낸다. 중공 ZIF는 먼저 합성된 ZIF-67 표면에 ZIF-8을 성장시킨 뒤, 내부의 ZIF-67을 에칭하여

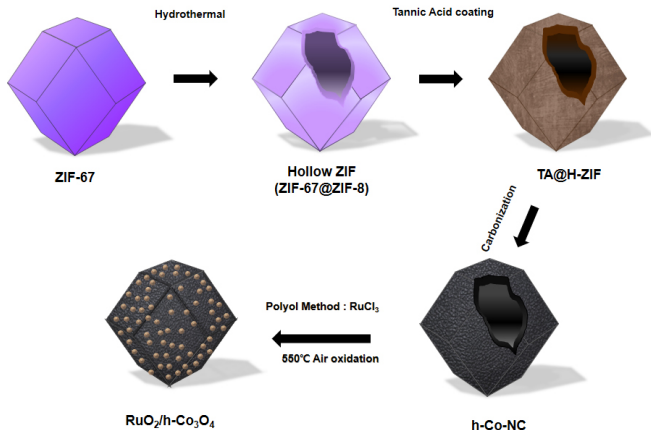


Figure 1. Schematic illustration of RuO₂/h-Co₃O₄ nano particles.

제조하였다. Rösler 등은 코어-셸(core-shell) 구조를 가진 ZIF-67@ZIF-8 에서 선택적으로 내부의 ZIF-67을 에칭하여 나노 입자 크기의 중공 ZIF 입자가 합성되는 것을 보고하였다[21]. MeOH 분자는 고온에서 Co²⁺의 존재 하에 수소 결합을 통해 단위 격자(unit cell)를 형성하고, 이는 cobalt와 2-methylimidazole의 결합을 공격한다[22]. 이로 인하여 내부의 ZIF-67 결정의 상 전환이 일어나 에칭된다. 반면에, ZIF-8은 Zn와 2-methylimidazole의 결합이 ZIF-67의 결합보다 더 강하기 때문에 상 전환이 일어나지 않고 본래의 구조를 유지하여 중공 ZIF를 얻을 수 있다. 중공 ZIF를 탄화처리하기 전에 입자의 보호를 위해 탄닌 산 코팅을 진행하였다. 탄화과정을 통해 h-Co-NC를 합성하고 폴리올 환원법을 통해 루테늄을 담지하였다. 폴리올 환원법은 금속의 환원에 많이 사용되고 있는 방법으로 여러 가지 장점이 존재하는데, 우선 사용되는 ethylene glycol이 용매인 동시에 환원제로 작용할 뿐 아니라, 끓는점이 높아 고온에서도 반응이 가능하다. 또한, 용매의 점도가 높아 금속의 입자 성장을 제한하여 생성물을 작은 크기로 고르게 분산시켜 높은 활성 면적을 바탕으로 촉매의 활성을 개선할 수 있다 [23,24]. 폴리올 환원법 후 산소 분위기에서 고온 열처리를 진행하여 OER 활성이 높은 금속 산화물 형태로 입자를 합성하였다.

Figure 2(a)는 먼저 합성된 ZIF-67입자의 FE-SEM 이미지를 보여주는데, 입자 크기가 약 200 nm로 균일하게 합성된 것을 확인할 수 있다. Figure 2(b)는 Zn 전구체와 유기리간드를 넣고 수열합성 방법을 통해 합성된 중공 ZIF의 TEM 이미지인데, 중공 구조를 관찰할 수 있다. 이러한 중공 구조의 입자는 전기 화학 촉매를 합성하는데 있어서 중요한 역할을 하는데, 촉매의 물질 전달 저항을 감소시킴으로써 반응물이 촉매의 활성점으로 더욱 빠르게 접근하여 성능을 개선할 수 있다[25]. 중공 ZIF는 탄화 과정 이후 입자의 응집이 일어나거나 깨지지 않고 잘 유지된 모습을 Figure 2(c)를 통해 확인할 수 있다. 이는 탄화 처리 전 탄닌산을 코팅하였기 때문에 입자의 응집을 방지하며 중공 입자의 형태를 유지할 수 있었다. 루테늄 전구체를 담지 후, 산소 분위기에서 열처리를 진행한 뒤 금속 산화물이 형성되는 과정에서 입자가 깨지는 것을 확인하였다. H-Co-NC는 탄소 성분이 지지체 역할을 하여 입자의 구조를 유지하고 있지만, 산소 분위기 열처리 과정에서 탄소가 제거되고 금속 산화물 형태로 입자가 만들어지기 때문에 기존의 구조는 무너지게 된다.

성능의 최적화를 위하여 다양한 산소 분위기 열처리 온도조건에서 입자를 합성하였다. Figure 3(a)의 XRD 패턴을 보면 산소 조건에서

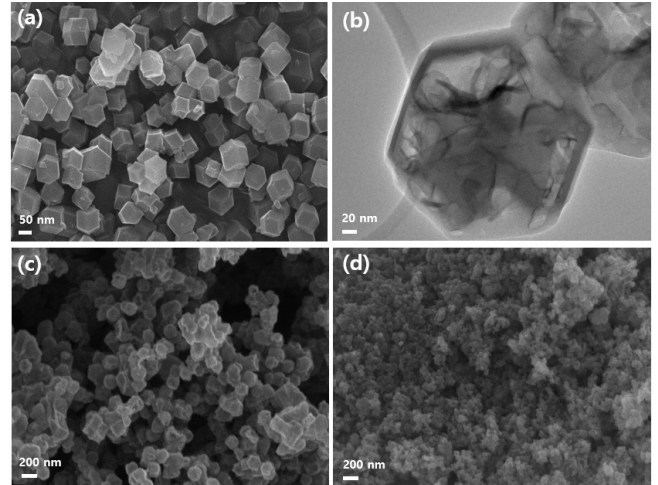


Figure 2. FE-SEM images of (a) ZIF-67, (b) hollow ZIF, (c) h-Co-NC, and (d) RuO₂/h-Co₃O₄.

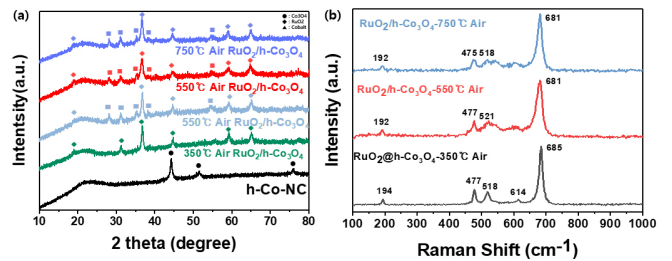


Figure 3. (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of RuO₂/h-Co₃O₄ at different temperatures.

열처리를 진행하면 기본적으로 cobalt가 산화물을 형성하여 Co₃O₄의 금속산화물이 형성된 것을 확인하였다. 350 °C의 열처리 조건에서는 RuO₂ 피크이 보이지 않지만, 550 °C와 750 °C의 열처리 조건에서는 RuO₂ 피크이 보이는 것을 확인하였다. 라만 스펙트럼에서도 550 °C와 750 °C의 열처리 조건에서 피크(peak)이 왼쪽으로 이동(shift)된 것을 확인하였다. 이는 약 650 cm⁻¹의 피크를 가지는 RuO₂의 영향으로 XRD 패턴과 라만 스펙트럼을 통해 350 °C 이상의 온도에서 RuO₂가 형성되는 것을 관찰하였고, Co₃O₄의 형성과 함께 추가적으로 RuO₂의 형성을 유도하여 OER 성능을 극대화하였다.

합성한 입자의 비표면적과 기공 구조에 대한 분석을 질소 흡탈착 장치를 통해 진행하였다. Figure 4의 흡착등온선과 Table 1을 비교해보면 RuO₂/h-Co₃O₄의 비표면적과 기공 부피가 RuO₂/Co₃O₄보다 높은 것을 볼 수 있다. Inset figure의 HK plot과 BJH plot을 비교해보면 마이크로 기공(micropore)과 메조 기공(mesopore)의 경우 비슷한 경향성을 가지지만 RuO₂/h-Co₃O₄가 더 많은 기공을 가지는 것을 관찰하였다. 이는 중공 ZIF는 높은 기공도(porosity)를 가지고 있고, 이를 통해 촉매를 합성할 경우 높은 비표면적과 기공 부피를 가지는 촉매를 합성할 수 있음을 의미한다. 더 높은 기공도를 통해 물질 전달을 향상시켜 촉매의 활성을 극대화하여 OER 성능을 향상시킬 수 있다[26]. 또한 루테늄을 담지하는 과정에서 RuO₂/h-Co₃O₄는 높은 기공도를 바탕으로 입자 내부까지 루테늄이 고르게 분산될 수 있지만, RuO₂/Co₃O₄는 루테늄이 입자 내부보다는 표면에 집중되어 상대적으로 적은 양의 루테늄이 담지되며 이는 Table 2의 SEM-EDX를 통해 확인할 수 있었다.

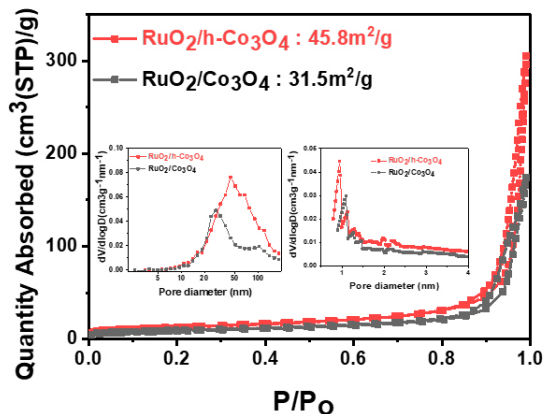


Figure 4. N₂ isotherms and pore distributions of RuO₂/h-Co₃O₄ and RuO₂/Co₃O₄.

Table 1. BET surface area and pore volume of RuO₂/h-Co₃O₄ and RuO₂/Co₃O₄

	RuO ₂ /h-Co ₃ O ₄	RuO ₂ /Co ₃ O ₄
BET Surface Area (m ² /g)	45.8	31.5
Pore Volume (cm ³ /g)	0.46	0.268

Table 2. Elemental analysis of RuO₂/h-Co₃O₄ and RuO₂/Co₃O₄

	Elemental composition (wt%)		
	Ru	Co	O
RuO ₂ /h-Co ₃ O ₄	2.66	25.16	72.18
RuO ₂ /Co ₃ O ₄	1.05	76.23	22.7

LSV를 통해 삼전극계에서 RuO₂/h-Co₃O₄의 전기촉매 활성을 평가했다. 기준 전극으로 Ag/AgCl 전극과 상대 전극으로 백금 포일 전극을 사용하였고, 작동 전극은 RDE를 사용했다. 0.196 cm²의 GC 위에 촉매를 두 번에 걸쳐 올린 후 wetting 과정을 통해 촉매가 분석 중에 떨어져 나가는 것을 방지했다. 염기성 조건은 1 M 수산화칼륨에서 아르곤이 포화된 조건에서 진행되었다.

Figure 5(a)에는 염기성 조건에서 OER 활성을 측정할 결과를 LSV 커브와 inset figure에서의 Tafel plot을 통해 보여주었다. 10 mA/cm²에서 RuO₂/h-Co₃O₄는 386 mV, RuO₂/Co₃O₄는 406 mV의 과전압을 보였는데, 중공 구조인 RuO₂/h-Co₃O₄의 과전압이 낮았으며 이 값은 상용 RuO₂의 과전압(381 mV)과 유사하였다. RuO₂/h-Co₃O₄의 Tafel plot을 통해 반응 속도를 확인해보면, RuO₂/h-Co₃O₄는 85 mV/dec를, 상용 RuO₂와 RuO₂/Co₃O₄는 각각 131 mV/dec와 96 mV/dec를 가졌다. RuO₂/h-Co₃O₄가 상용 RuO₂보다 더 낮은 값을 보이므로 반응 속도가 RuO₂보다 빠른 것을 알 수 있다.

Figure 5(b)에는 RuO₂/h-Co₃O₄의 산화 온도 최적화를 위한 결과를 LSV 커브를 통해 보여주었다. 10 mA/cm²에서 h-Co₃O₄와 RuO₂/h-Co₃O₄-350, 550, 750 °C의 과전압을 비교하였다. Co₃O₄는 438 mV의 과전위를 보였고, RuO₂/h-Co₃O₄는 산화 온도가 변화에 따라 과전위도 383 (350 °C), 386 (550 °C), 398 (750 °C) mV로 측정되었으며, 결정상과 과전위를 고려할 때 산화온도 550 °C에서 가장 최적화된 성능을 보여주었다.

Figure 5(c)는 염기성 조건 1.6 V에서의 질량 활성도를 보여준다. 염

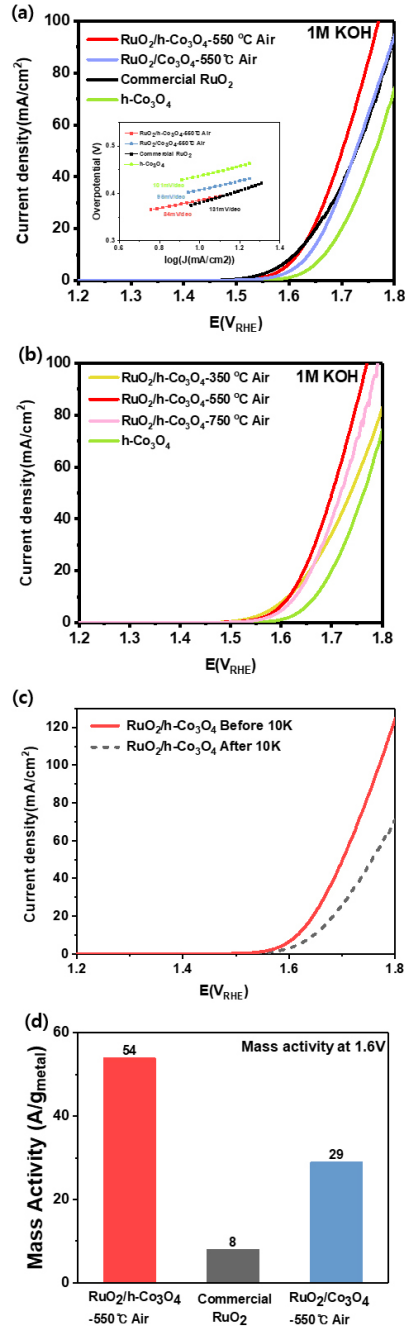


Figure 5. (a) OER-LSV curves and Tafel plots (inset figure) of RuO₂/h-Co₃O₄, RuO₂/Co₃O₄, commercial RuO₂ and h-Co₃O₄ in 1M KOH. (b) OER-LSV curves of RuO₂/h-Co₃O₄ at different annealing temperature. (c) OER-LSV curves of RuO₂/h-Co₃O₄ after 10,000 cycling test. (d) Mass activity of RuO₂/h-Co₃O₄, RuO₂/Co₃O₄ and commercial RuO₂ at 1.6 V.

기성 환경에서 RuO₂/h-Co₃O₄의 질량활성도는 54 A/mg_{Ru}로 상용 RuO₂의 8 A/mg_{Ru}보다 6.8배 더 높은 질량 활성도를 보였다. 그리고 RuO₂/Co₃O₄보다 약 1.9배 더 높은 질량 활성도를 보였다. 이는 중공 MOF로부터 합성된 RuO₂/h-Co₃O₄가 더 많은 활성점 밀도를 가지고 있어 우수한 OER 활성을 나타냄을 의미한다. Figure 5(d)는 RuO₂/h-Co₃O₄의 내구성 실험을 위해 10,000번 동안 OER 반응을 수행한 후의

Table 3. Overpotential and mass activity of RuO₂/h-Co₃O₄, RuO₂/Co₃O₄ and commercial RuO₂

	Overpotential (mV)	Mass activity (A/g _{metal})
RuO ₂ /h-Co ₃ O ₄	386	54
RuO ₂ /Co ₃ O ₄	381	8
Commercial RuO ₂	406	29

LSV 커브를 나타낸다. 내구성 평가 후 RuO₂/h-Co₃O₄의 과전위가 약간 증가하는 것으로 나타났다. 준수하지만 비교적 낮은 안정성을 나타낸 이유는 산화가 진행되면서 입자 내 산소 조성이 더 늘어났기 때문인 것으로 판단된다[27].

4. 결 론

본 연구에서는 중공 ZIF를 탄화시키고 폴리올 환원법을 통해 루테늄을 담지한 뒤, 산소 조건 열처리를 통해 RuO₂/h-Co₃O₄를 합성하여 전기화학적 특성을 분석하였다. 중공 형태의 ZIF를 통해 촉매를 합성할 경우, 물질 전달 저항이 감소되어 촉매의 활성을 증가시킬 수 있고, 높은 기공도를 바탕으로 귀금속을 촉매 내부까지 고르게 분산시켜 활성점의 밀도를 높여 성능을 개선할 수 있었다. 열처리 온도를 다양하게 하여 최적화를 진행하였으며, 350 °C 이상의 온도에서 RuO₂ 상이 형성되고 550 °C에서 가장 높은 OER 성능을 보였다. RuO₂/h-Co₃O₄는 상용 RuO₂에 준하는 성능과 6.8배 높은 질량 활성을 기록하였고, 10,000 사이클 이후에도 준수한 성능을 유지하는 내구성을 보였다. 또한 속이 비어 있지 않은(non-hollow) ZIF를 통해 합성한 RuO₂/Co₃O₄보다 높은 성능과 약 1.9배 높은 질량 활성을 보였다. 본 연구에서 제시한 중공 MOF를 기반으로 한 RuO₂/h-Co₃O₄의 합성은 고가의 귀금속 촉매를 대체하여 수전해 시스템을 상용화하는 연구에 중요한 정보를 제공할 것으로 기대한다.

감 사

본 논문은 한국연구재단 4단계 BK21 사업과 선도연구센터 사업(2021R1A5A6002853)으로부터 지원받은 연구임.

References

- Z. Angeles-Olvera, A. Crespo-Yapur, O. Rodríguez, J. L. Cholula-Díaz, L. M. Martínez, and M. Videa, Nickel-based electrocatalysts for water electrolysis, *Energies*, **15**, 1609 (2022).
- S.-Y. Bae, J. Mahmood, I.-Y. Jeon, and J.-B. Baek, Recent advances in ruthenium-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Nanoscale Horiz.*, **5**, 43-56 (2020).
- C. H. Chen, D. Wu, Z. Li, R. Zhang, C. G. Kuai, X. R. Zhao, C. K. Dong, S. Z. Qiao, H. Liu, and X. W. Du, Ruthenium-based single-atom alloy with high electrocatalytic activity for hydrogen evolution, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1803913 (2019).
- Z. Chen, W. Gong, S. Cong, Z. Wang, G. Song, T. Pan, X. Tang, J. Chen, W. Lu, and Z. Zhao, Eutectoid-structured w_c/w_{2c} heterostructures: A new platform for long-term alkaline hydrogen evolution reaction at low overpotentials, *Nano Energy*, **68**, 104335 (2020).
- M. Gong and H. Dai, A mini review of nife-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts, *Nano Res.*, **8**, 23-39 (2015).
- 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**, 8452-8455 (2013).
- P. Gu, M. Zheng, Q. Zhao, X. Xiao, H. Xue, and H. Pang, Rechargeable zinc-air batteries: A promising way to green energy, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 7651-7666 (2017).
- Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, Design of electrocatalysts for oxygen-and hydrogen-involving energy conversion reactions, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 2060-2086 (2015).
- X. Kong, K. Xu, C. Zhang, J. Dai, S. Norooz Oliaee, L. Li, X. Zeng, C. Wu, and Z. Peng, Free-standing two-dimensional Ru nanosheets with high activity toward water splitting, *ACS Catal.*, **6**, 1487-1492 (2016).
- Y. Liang, H. Wang, J. Zhou, Y. Li, J. Wang, T. Regier, and H. Dai, Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 3517-3523 (2012).
- X. F. Lu, L. Yu, and X. W. Lou, Highly crystalline Ni-doped FeP/carbon hollow nanorods as all-pH efficient and durable hydrogen evolving electrocatalysts, *Sci. Adv.*, **5**, eaav6009 (2019).
- A. Radwan, H. Jin, D. He, and S. Mu, Design engineering, synthesis protocols, and energy applications of mof-derived electrocatalysts, *Nano-Micro Lett.*, **13**, 132 (2021).
- M. A. Rahman, X. Wang, and C. Wen, High energy density metal-air batteries: A review, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1759 (2013).
- C. Rösler, A. Aijaz, S. Turner, M. Filippousi, A. Shahabi, W. Xia, G. Van Tendeloo, M. Muhler, and R. A. Fischer, Hollow Zn/Co zeolitic imidazolate framework (ZIF) and yolk-shell metal@Zn/Co ZIF nanostructures, *Chem. Eur. J.*, **22**, 3304-3311 (2016).
- F. J. Sarabia, P. Sebastián-Pascual, M. T. Koper, V. Climent, and J. M. Feliu, Effect of the interfacial water structure on the hydrogen evolution reaction on Pt (111) modified with different nickel hydroxide coverages in alkaline media, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 613-623 (2018).
- R. Sharma, Y. Wang, F. Li, J. Chamier, and S. M. Andersen, Particle size-controlled growth of carbon-supported platinum nanoparticles (Pt/C) through water-assisted polyol synthesis, *ACS Omega*, **4**, 15711-15720 (2019).
- K. Talukdar, S. Delgado, T. Lagarteira, P. Gazdzicki, and K. A. Friedrich, Minimizing mass-transport loss in proton exchange membrane fuel cell by freeze-drying of cathode catalyst layers, *J. Power Sources*, **427**, 309-317 (2019).
- L. Tian, Y. Liu, C. He, S. Tang, J. Li, and Z. Li, Hollow heterostructured nanocatalysts for boosting electrocatalytic water splitting, *Chem. Rec.*, **23**, e202200213 (2022).
- L. C. Varanda, C. G. Souza, D. A. Moraes, H. R. Neves, J. B. SOUZA, M. F. Silva, R. A. Bini, R. F. Albers, T. L. Silva, and W. Beck, Size and shape-controlled nanomaterials based on modified polyol and thermal decomposition approaches. A brief review, *An. Acad. Bras. Ciênc.*, **91**, e20181180 (2019).
- J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, A. M. Asiri, and X. Sun, Recent progress in cobalt-based heterogeneous catalysts for electrochemical water splitting, *Adv. Mater.*, **28**, 215-230 (2016).

21. T. Wang, X. Wang, Y. Liu, J. Zheng, and X. Li, A highly efficient and stable biphasic nanocrystalline Ni-Mo-N catalyst for hydrogen evolution in both acidic and alkaline electrolytes, *Nano Energy*, **22**, 111-119 (2016).
22. J. Yang, F. Zhang, H. Lu, X. Hong, H. Jiang, Y. Wu, and Y. Li, Hollow Zn/Co ZIF particles derived from core-shell ZIF-67@ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **127**, 11039-11043 (2015).
23. Q. Yang, Q. Li, Z. Liu, D. Wang, Y. Guo, X. Li, Y. Tang, H. Li, B. Dong, and C. Zhi, Dendrites in Zn-based batteries, *Adv. Mater.*, **32**, 2001854 (2020).
24. F. Zeng, C. Mebrahtu, L. Liao, A. K. Beine, and R. Palkovits, Stability and deactivation of OER electrocatalysts: A review, *J. Energy Chem.*, **69**, 301-329 (2022).
25. K. Zhu, M. Li, X. Li, X. Zhu, J. Wang, and W. Yang, Enhancement of oxygen evolution performance through synergetic action between NiFe metal core and NiFeOx shell, *Chem. Commun.*, **52**, 11803-11806 (2016).
26. K. Zhu, X. Zhu, and W. Yang, Application of in situ techniques for the characterization of NiFe-based oxygen evolution reaction (OER) electrocatalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 1252-1265 (2019).
27. X. Zou and Y. Zhang, Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 5148-5180 (2015).

Authors

Yoonmo Koo; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering (Integrated Engineering), Kyung Hee University, Yongin-si 17104, Republic of Korea; ymkoo0426@khu.ac.kr

Youngbin Lee; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering (Integrated Engineering), Kyung Hee University, Yongin-si 17104, Republic of Korea; lyb7000@gmail.com

Kyungmin Im; Ph.D., Post-doc, Department of Chemical Engineering (Integrated Engineering), Kyung Hee University, Yongin-si 17104, Republic of Korea; catt917@khu.ac.kr

Jinsoo Kim; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering (Integrated Engineering), Kyung Hee University, Yongin-si 17104, Republic of Korea; jkim21@khu.ac.kr