

분무열분해로 합성한 수전해용 Co_3O_4 의 입자형태에 따른 산소발생 활성에 관한 연구

김인겸^{*,**} · 나인욱^{**} · 박세규^{*,†}

*광운대학교 화학공학과
01897 서울특별시 노원구 광운로 20
**한국과학기술연구원

02792 서울특별시 성북구 화랑로14길 5

(2016년 8월 23일 접수, 2016년 9월 8일 수정본 접수, 2016년 9월 9일 채택)

A Study on Oxygen Evolution Activity of Co_3O_4 with different morphology prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Water Electrolysis

Ingyeom Kim^{*,**}, In Wook Nah^{**} and Sehkyu Park^{*,†}

*Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 20, Gwangun-ro, Nowon-gu, Seoul, 01897, Korea

**Center for Energy Convergence, Korea Institute of Science & Technology, 5, Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul, 02792, Korea

(Received 23 August 2016; Received in revised form 8 September 2016; accepted 9 September 2016)

요 약

최근 화석연료를 대체할 친환경 신재생에너지에 대한 요구가 증가하면서 수소에너지가 미래 대체에너지원으로서 주목받고 있다. 수소를 생산하는 방법 중 수전해 기술은 에너지효율과 안정성이 뛰어난 장점이 있지만, 산소발생반응시 발생하는 높은 과전압은 여전히 단점으로 지적되고 있다. 본 연구에서는 분무열분해 공정을 통하여 Co 전구체로부터 Co_3O_4 를 제조하였다. 또한, urea, sucrose, citric acid의 유기물첨가제를 사용하여 다양한 입자 크기와 표면형상을 가지는 Co_3O_4 를 제조하였고, 필요에 따라 추가로 열처리를 실시하였다. 합성한 Co_3O_4 의 물리적 특성을 분석하기 위해 X-선 회절 분석(XRD)으로 결정성을 조사하였고, 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)으로 입자형상 및 표면을 분석하였다. 질소 흡·탈착 시험을 통해 촉매의 비표면적 및 기공부피를 측정하였고, 질소도핑을 확인하기 위해 X-선 광전자 분광법(XPS)을 사용하였다. 촉매의 산소발생반응 활성을 알아보기 위해 3전극 셀에서 선형주사전위법(LSV)으로 전기화학적 거동을 분석하였다. 첨가제를 사용하지 않은 Co_3O_4 가 가장 우수한 활성을 보였고, 이는 분무열분해법을 통하여 상대적으로 작은 입자형성과 높은 비표면적의 영향인 것으로 판단된다.

Abstract – As the demand for a clean energy to replace fossil fuel being depleted increases, hydrogen energy is considered as a promising candidate for future energy source. Water electrolysis which produces hydrogen has high energy efficiency and stability but still has a large overpotential for oxygen evolution reaction (OER). In this study, Co_3O_4 catalysts with different morphology were prepared by spray pyrolysis from solutions which contain Co precursor and various organic additives (urea, sucrose, and citric acid), followed by post heat treatment. For the catalysts synthesized, X-ray diffraction (XRD) measurements were performed to identify their crystal structure. Morphology and surface shape of the catalysts were observed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Surface area and pore volume were examined by nitrogen adsorption & desorption tests and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted to confirm nitrogen doping. Linear sweep voltammetry (LSV) was carried out to investigate OER activity of Co_3O_4 catalysts. As a result, bare- Co_3O_4 which has high surface area and small particle size determined by spray pyrolysis showed high activity toward OER.

Key words: Hydrogen production, Oxygen evolution reaction, Co_3O_4 , Ultrasonic spray pyrolysis

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: vitalspark@kw.ac.kr

‡이 논문은 광운대학교 한 춘 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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.

1. 서 론

현재까지 전 세계적으로 산업 전반에 걸친 화석연료의 과도한 의존성은 지구온난화와 환경오염 등 많은 문제를 일으켜 왔으며, 최근 들어 이러한 문제를 해소하기 위해 각 정부와 산업계는 신재생 에너지의 개발에 많은 노력을 기울여 왔다. 특히, 수소의 에너지밀도는 가솔린이나 천연가스에 비해 약 3배가량 높으며, 물로부터 얻을 수 있고, 연소 시에도 소량의 질소와 물만 생성하기 때문에 미래 청정연료로 주목받고 있다[1-3].

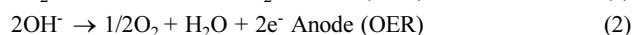
현재 수소는 산업용 시장규모만 전 세계적으로 약 208억 달러, 국내에서 약 6천억원에 달하지만, 대부분 석유탄화물, 암모니아 제조 등 화학제조부문의 원료로 쓰이며, 대량생산 단계에 도달하지 못하여 열원으로써 이용도는 낮은 실정이다[4]. 이에 따라 수소를 제조하는 다양한 기술이 개발되고 있으며, 현재 연구되고 있는 수소 제법은 크게 원자력발전, 열화학사이클, 광화학반응, 생물학적반응 등을 통하여 이루어지고 있다[5-9]. 원자력발전으로부터 생산된 전기를 이용하는 수전해는 상대적으로 효율이 낮고 설치장소의 제약이 있다[10]. 열화학 사이클법은 물을 수소와 산소로 분리시키기 위해 고온의 가스, 태양열, 용광로 폐열 등을 사용하여 3000 °C 이상으로 가열하는 방법이다. 특히, 반응시 투입하는 물질의 물성에 따라 열화학 사이클의 효율이 결정되는데, 현재 적당한 산화력 또는 환원력을 지니는 물질의 개발이 필요한 실정이다[9]. 한편, 수전해 기술은 태양열, 풍력, 수력과 같은 재생에너지를 활용할 수 있으며 물을 수소 형태로 저장하였다가 수요에 따라 전기를 생산할 수 있기 때문에 불안정한 전력공급 문제를 해결할 수 있고, 설치장소에 제약을 받지 않는다.

지금까지 개발된 수전해 기술의 대표적인 방법은 고온 수증기전해법, 저온 양이온교환막 전해법, 알칼리 수전해법이 있다[5,10-11]. 고온 수증기전해법은 물을 분해할 때 필요한 전기에너지가 고온에서 더 낮기 때문에 상대적으로 적은 전기에너지로 물분해가 가능하다. 또한, 고체산화물 연료전지와 구조 및 원리가 같은 장치이기 때문에 연료전지모드와 수전해모드 양방향의 운전이 가능하고 전력 저장시스템으로의 구성이 가능하다. 고체상의 전해질을 사용함으로써 부식에 대한 내구성이 뛰어나고, 전해액을 사용하는 수전해법과 달리 전해액을 보충하지 않아도 되므로 유지 및 보수가 용이하다는 장점을 갖는다. 그러나 수증기를 700 °C 이상으로 가열하는데 추가 열원을 필요로 하며 고온에서 충분한 이온전도도와 내구성을 가지는 고체전해질이 요구되어 여전히 기술적인 어려움을 가지고 있다. 반면, 양이온교환막 전해법은 전류밀도가 높아 에너지 효율이 매우 높은 방법으로 작은 크기로도 제작이 가능하다. 또한, 수전해셀 스택으로 제작하는데 용이하여 제작과정을 단순화할 수 있고 전해액을 사용하지 않고 순수한 물을 반응물로 사용하기 때문에 생성기체의 순도가 매우 높다. 이와 함께 전해액으로 인한 부식 문제가 없으며 작동 압력을 수백 기압까지 높일 수 있다. 양이온교환막 전해법의 단점으로는 사용되는 분리막이 고가이고, 산성을 띠고 있어 내부식성을 가지는 귀금속이 전극물질로 사용되어야 한다.

알칼리 수전해법[11-13]은 알칼리 전해액을 이용하는 수전해법으로 초기에는 단극식 탱크형 전해조를 사용해 직렬로 구성하는 방법이 주류를 이루었으나, 최근에는 에너지 효율이 높은 양극식 전극을 병렬로 연결해 사용하는 방법이 개발되고 있다. 단극식의 경우 설계와 유지보수가 용이하나 낮은 전류밀도를 가지며 낮은 온도에서

사용되기 때문에 효율이 낮다. 반면 양극식의 경우 분리막과 전극을 적층하여 병렬로 연결하기 때문에 높은 전압과 전류밀도를 갖고 수소를 고압으로 생산할 수 있으며 80~90 °C에서 운전이 가능한 장점이 있다.

알칼리 수전해 장치의 대략적인 공정은 크게 초순수 제조장치와 전해액 제조를 위한 교반탱크, 전해조, 수소 및 산소의 저장탱크로 구성 되어있다. 알칼리 수전해 장치공정은 전해액 제조에 필요한 초순수를 공급해 전해액을 제조하며 주로 사용되는 전해액은 NaOH와 KOH를 사용한다. 전해조에 사용되는 전극은 주로 탄소강에 Ni를 도금시켜 사용하며, 음이온 교환막에는 주로 음이온 교환이 가능한 다공성 석면이나, 테플론 계열의 고분자체가 사용된다. 다공성 석면은 가격이 저렴하고 90 °C까지 내구성 문제없이 사용이 가능하나 더 높은 온도에서는 침식에 의한 내구성 저하의 문제를 갖고 있다. 고분자계열의 교환막은 고온고압에서 안정적인 성능과 내구성을 보유했다는 장점이 있으나, 가격이 비싸다는 단점이 있다. 그럼에도 알칼리 수전해법은 그 기술적 성숙도와 신뢰도가 높아 수전해법 중 실용화에 가장 가까운 방법으로 에너지 효율이 높으며, 설비에 필요한 비용이 다른 수전해법에 비해 적게 드는 장점을 가지고 있다. 전해액의 농도 유지를 위한 전해액 보충은 설계 방식을 통해 보완할 수 있으며 알칼리 용액에 의한 부식 문제를 최소화하기 위한 촉매 및 전극 설계에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 알칼리 수전해는 전해액으로 대개 20~30%의 KOH용액을 사용하고, 전해질로는 OH⁻만 통과시키는 다공질의 석면 또는 테플론 등을 이용하며, 양극은 Ni, Co, Fe, Cu와 이 물질 위에 Mn이나 W 등을 코팅한 물질이 쓰이며, 음극은 Ni 위에 소량의 Pt를 코팅하여 사용한다. 단위 셀에 전기를 가해주면 양극에서 물이 환원되어 수소가 발생하고, 이때 발생한 OH⁻은 전해질을 통하여 음극으로 이동하고 양극에서 산소와 물이 생성된다. 수전해시에 환원전극(Cathode)에서 일어나는 수소발생반응(Hydrogen Evolution Reaction)과 산화전극(Anode)에서 일어나는 산소발생반응(Oxygen Evolution Reaction)은 다음과 같다[13].



특히, 산소발생반응에서는 수소발생반응에 비해 높은 과전압을 요구하며[14-17], 물분해시 요구되는 과전압을 줄이기 위해 적합한 산소발생반응 촉매가 필요하다. 최근까지의 연구결과를 살펴보면 IrO_2 와 RuO_2 등의 귀금속산화물이 우수한 촉매로 보고되어 왔다[18]. 하지만 Ir과 Ru는 고가이며 매장량이 한정되어 있기 때문에 가격이 저렴하면서도 활성이 우수한 촉매의 개발이 시급한 실정이다. 흥미롭게도, 산성인 양이온교환막 수전해와 달리 알칼리 수전해는 전극물질이 부식성의 문제로부터 상대적으로 자유롭기 때문에, Fe_3O_4 [19-21], MnO_2 [22,23], Co_3O_4 [24-29], Ni-Cu, Ni-Co, Ni-Fe, Ni 합금[30-33] 등과 같은 전이금속 또는 전이금속 산화물을 기반으로 한 촉매연구가 진행되어 왔다. 이 중 Co_3O_4 는 높은 활성과 안정성을 보이며, 가격도 저렴하기 때문에 유망한 촉매 물질로 주목받고 있다.

지금까지 연구된 Co_3O_4 합성 사례를 보면 수열합성법[34-36], 전기도금법[37,38], 열분해법[39-41], 화학증착법[42,43] 등의 다양한 방법이 사용되었다. 하지만 이러한 방법들은 합성 이외에도 여러 후처리 과정이 필요하기 때문에 전체 제조시간이 오래 걸리며 불순물이 유입될 가능성이 높고, 입자의 형태, 크기를 조절하기가 쉽

않다. 위 방법들과 달리 분무열분해 공정은 일반적으로 금속염들을 증류수에 용해시켜 만든 분무용액이 운반기체를 통해 전기로 내부에서 건조, 열분해, 결정화 과정을 거쳐 분말 형태로 합성이 되기 때문에 액상법과 기상법의 장점을 모두 가지고 있다. 이 방법은 연속단일공정으로서 촉매의 대량생산이 가능하고 한 액적에서 하나의 입자를 형성하기 때문에 매우 균일한 상태로 합성이 가능하다. 또한, 분무용액에 유기물 같은 첨가물을 넣어줌으로써 입자의 형상을 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다[44-46].

산소발생반응은 수전해 전압손실에 큰 영향을 미치며, 수전해법의 내구성과 비용절감을 위해 수전해 반응에 적합한 촉매개발이 반드시 필요하다. 많은 문헌에서 촉매입자의 형상과 표면의 형태는 촉매활성을 결정짓는 중요한 요인으로 보고되어 왔다.[45,47-49]. 따라서 본 연구에서는 수전해용 산소발생촉매로 사용될 수 있는 Co_3O_4 분말을 분무열분해 공정 및 유기물첨가 등을 통해 여러 형상으로 합성하였고, 합성한 Co_3O_4 의 형태나 크기, 결정성을 분석하였다. 또 입자의 형상이 산소발생반응에 어떠한 영향을 끼치는지 분석하였다.

2. 실험방법

2-1. 분무열분해 공정

Co_3O_4 촉매는 초음파와 분무열분해 공정에 의해 합성되었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 분무열분해 장치는 크게 액적발생부, 액적의 건조와 열분해를 위한 전기로, 분말 회수장치인 백필터로 구성되어 있다. 액적 발생부는 1.7 MHz의 진동수로 작동하는 산업용 가습기를 사용하였다. 초음파와 진동자에 의해 발생된 다량의 액적을 반응기 내부로 원활하게 이동시키기 위해 운반기체를 사용하였고, 유량은 10 L min^{-1} 로 조절하였다. 반응부는 길이 1,200 mm, 내경 50 mm인 석영관을 사용하였으며, 전기로의 온도는 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지시켰다. 사용된 금속산화물 전구체로는 cobalt nitrate hexahydrate (98%, Aldrich)를 탄소전구체로는 sucrose (99.5%, Aldrich), citric acid (99.5%, Samchun Chemical), urea (99%, Junsei)를 사용하였다.

2-2. Co_3O_4 합성

본 연구에서는 표면변화 및 도핑원소의 효과를 알아보기 위해 4가지의 Co_3O_4 를 제조하였다. 먼저 탄소전구체를 사용하지 않은 Co_3O_4 (이하 bare- Co_3O_4)는 0.5 M의 cobalt nitrate hexahydrate를 증류수에 넣어 용해시킨 후, 전체 용액이 200 ml가 되도록 분무용액을 만든다. 입자가 완전히 용해되면 용액을 분무기에 넣어

400°C 의 온도에서 분무열분해 합성을 했다. 운반기체는 공기를 사용하였다. 질소가 도핑된 탄소와 Co_3O_4 의 복합체(이하 U- Co_3O_4)는 위와 같은 방법의 cobalt 용액에 0.5 M의 urea를 넣어주어 완전히 섞일 때까지 교반 해주었고, 위와 같은 조건으로 합성되 운반기체는 탄소의 산화를 막기 위해 질소기체를 사용하였다. 속이 비어 있는 입자형상을 얻기 위하여 0.3 M의 citric acid가 첨가된 Co_3O_4 복합체와 다공성 입자를 얻기 위하여 0.3 M의 sucrose가 첨가된 Co_3O_4 복합체를 합성하였다. 전기로 온도는 탄소 물질의 산화를 위하여 600°C 에서 산소 분위기로 유지하였다. citric acid와 sucrose가 첨가된 Co_3O_4 복합체(각각 CA- Co_3O_4 와 S- Co_3O_4)들은 탄소전구체가 Co_3O_4 의 결정성 저해 및 불순물을 생성하여, 이를 개선하기 위해 박스형 전기로에서 400°C , 3시간 동안 추가로 열처리를 하였고, 최종적으로 citric acid 첨가 및 추가 열처리된 Co_3O_4 복합체(이하 PHT-CA- Co_3O_4)와 sucrose 첨가 및 추가 열처리된 Co_3O_4 복합체(이하 PHT-S- Co_3O_4)를 얻었다.

3. 특성 분석

3-1. 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM) 분석

주사전자현미경(Nova200, FEI)을 사용하여 측정 전 시료에 백금을 코팅한 후 촉매의 표면형태와 구조 및 입자의 크기를 확인하였다. 투과전자현미경(TITAN, FEI)을 사용하여, 에탄올에 촉매를 분산시켜 탄소 그리드 위에 시편을 로딩한 후 표면형상 및 dot-mapping을 관찰하였다.

3-2. X선 회절 패턴(XRD) 분석

X선 회절 패턴 분석을 통해 제조된 촉매의 결정성과 결정구조를 분석하였다. X선 회절분석은 Cu K α radiation ($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$)을 X선원으로 하는 Rigaku DMAX-33으로 상온에서 측정하였다. 회절피크는 주사속도는 분당 4° 로 2 θ 주사 범위는 $10\sim 80^\circ$ 로 측정하였고, JCPDS 카드를 통해서 시료의 구조와 상을 파악하였다.

3-3. BET를 이용한 표면적 측정

질소 흡·탈착을 이용한 Brunauer-Emmet-Teller (BET)를 통해 합성한 촉매의 비표면적과 기공 부피를 분석하였다. BET 분석기기(ASAP 2020, micromeritics)를 사용하였으며, 측정전 촉매의 수분 및 기체를 제거하기 위해 200°C 의 진공상태에서 3시간 동안 전처리를 하였다. 전처리 후 액체질소를 통해 질소를 흡착시켰으며, BET식을 이용해 촉매의 비표면적을 계산하였다.

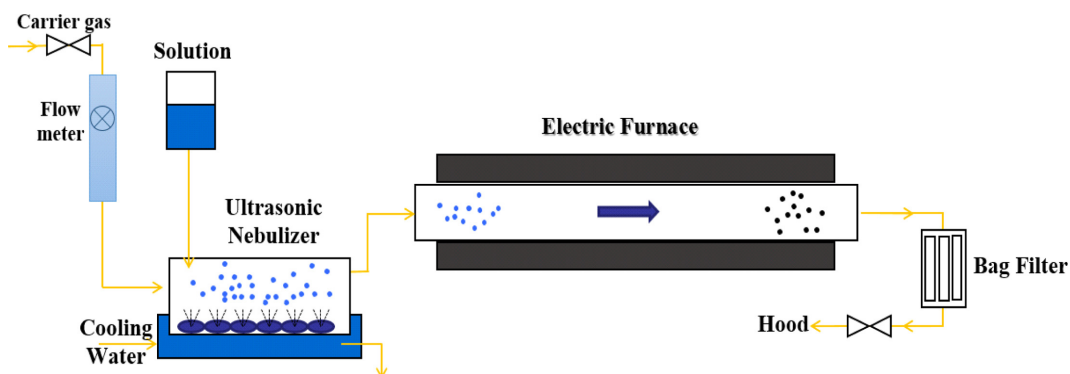


Fig. 1. Schematic diagram of the Spray pyrolysis.

3-4. X선 광전자 분광법(XPS)

촉매원소의 결합에너지 및 질소도핑을 확인하기 위해 XPS를 측정하였다. XPS는 PHI5000 VersaProbe (Ulvac-PHI) 장비를 사용하였고, Al K α radiation (1486.6 eV)로 측정하였다. 측정전 시료를 얇은 펠렛 형태로 제조하였다.

3-5. 전기화학적 특성 분석

전극의 전기화학적 측정은 Potentiostat (VSP, Pine Instrument) 기기를 이용해 선형주사전위법(LSV) 기술을 통해 분석되었다. 모든 전기화학 특성은 3전극 전기화학셀에서 측정하였으며 작업전극으로 유리질 탄소전극(AFE5T050GC, Pine Instrument), 상대전극으로 Pt 와이어(Neoscience), 기준전극으로 포화칼로멜전극(Saturated Calomel Electrode, SCE, 227/SSG/6J, Amel)을 사용하였다. 측정시 전압은 SCE 전극을 기준으로 기록되었으며, 이후 가역수소전극(Reversible Hydrogen Electrode, RHE)을 기준으로 변환하여 데이터를 작성하였다. 촉매잉크는 촉매 10 mg을 이소프로필 알콜(99.5%, DUKSAN) 800 μl 과 나피온(5 wt%, Aldrich) 60 μl 용액에 섞어 제조한 후, 초음파세척기로 30분간 분산시켰다. 입자들이 완전히 분산되어 잉크 형태가 되면, 5 μl 를 직경이 5 mm인 작업전극에 떨어뜨린 후 공기 중에서 건조하였다. 잉크가 완전히 건조되어, 얇은 필름형태가 되면, 0.1 M KOH용액에 작업전극을 넣고 작업전극으로의 물질전달을 향상시키기 위하여 1600 rpm으로 회전시키면서 실험을 진행하였다. 주사범위는 SCE 대비 0.1~1.1 V의 전압 구간에서 10 mV s^{-1} 의 주사속도로 측정하였고, 3회 순환후 마지막 결과를 취하였다. 측정 전에 약 30분 동안 0.1 M KOH 용액에 질소기체를 주입시켰다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 2는 합성한 분말의 결정 구조를 분석하기 위해 측정된 XRD 패턴을 나타낸다. Fig. 2에서 나타낸 bare- Co_3O_4 와 U- Co_3O_4 의 XRD 패턴은 Co_3O_4 (JCPDS No.00-042-1467)와 정확히 일치하는 것으로 관찰된다. 이는 미세액적이 전기로를 지나가는 4-5초의 매우 짧은 합성시간동안 완전한 입자형성이 되었음을 의미한다. 또한 열처리 시료의 회절패턴에서 19° , 31.27° , 36.85° , 44.80° , 59.36° , 65.24° 의 피크들은 Co_3O_4 의 (111), (220), (311), (400), (511), (440) 면과 각

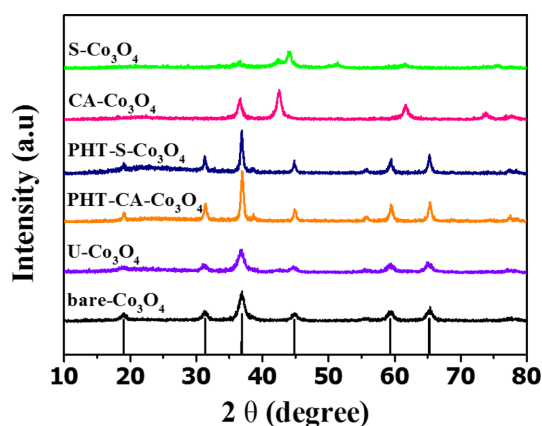


Fig. 2. XRD pattern of the Co_3O_4 catalysts.

각 일치하며 이러한 피크들은 합성된 Co_3O_4 가 순수 cubic spinel 구조임을 의미한다. 탄소 전구체를 첨가시킨 CA- Co_3O_4 와 S- Co_3O_4 의 경우 일부 탄소전구체에 의해 Co_3O_4 의 결정 성장이 억제되었으며, 600 $^\circ\text{C}$ 의 합성온도에 의해서 일부 CoO가 존재하는 것으로 확인되었다. 하지만 후열처리를 거친 PHT-CA- Co_3O_4 와 PHT-S- Co_3O_4 의 경우 XRD 패턴이 Co_3O_4 와 일치하는 것을 확인할 수 있다. 그리고 bare- Co_3O_4 와 U- Co_3O_4 에 비해서 PHT-CA- Co_3O_4 와 PHT-S- Co_3O_4 의 피크 강도가 높은 것은 후 열처리를 통해 결정성이 향상된 것으로 볼 수 있다.

Fig. 3은 분무용액으로부터 합성된 Co_3O_4 분말의 형태 및 표면을 관찰하기 위한 주사전자현미경 사진이다. Fig. 3(a), (c), (e), (f)와 Fig. 3(b), (d), (f), (h)는 각각 저배율 및 고배율 주사전자현미경 사진이다. Fig. 3(a)와(b)는 bare- Co_3O_4 의 분말 형상을 보여준다. 하나의 분무 액적에서 하나의 분말이 형성되므로 모든 분말이 균일하고, 응집없이 형성되었다. 또한 Fig. 3(a)를 통해서 평균 입자 크기가 0.94 μm 임을 확인할 수 있다. Fig. 3(b)에서 관찰되듯이 bare- Co_3O_4 는

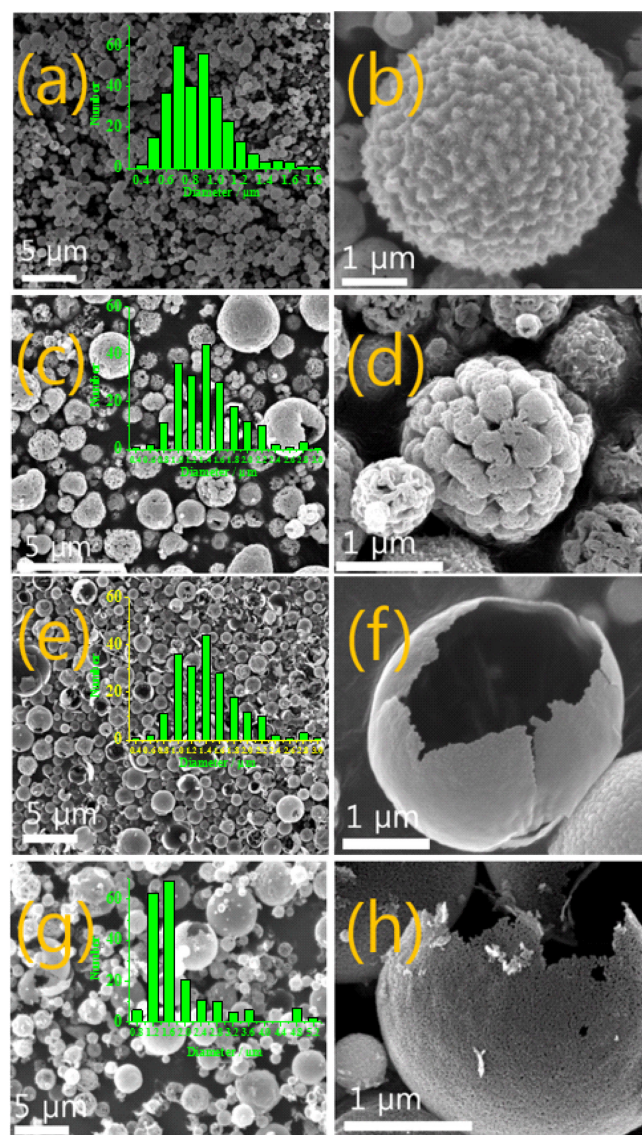


Fig. 3. SEM image of the Co_3O_4 catalysts: (a) and (b) bare- Co_3O_4 , (c) and (d) U- Co_3O_4 , (e) and (f) PHT-CA- Co_3O_4 , (g) and (h) PHT-S- Co_3O_4 .

상대적으로 표면이 울퉁불퉁하며 거친 것을 알 수 있다. 이와 달리 Fig. 3(c)와 (d)에서 볼 수 있는 U- Co_3O_4 는 평균 입자 크기가 $0.48 \mu\text{m}$ 이며, 상대적으로 큰 입자들이 표면에 뭉친 형태로 달라붙은 형상을 보인다. 이는 질소도핑을 위해 첨가된 urea가 Co_3O_4 의 성장을 저해하면서 입자 표면에 달라붙은 것으로 사료된다. 반면 Fig. 3(e)와 (f)는 PHT-CA- Co_3O_4 의 형상을 보여주는데, 앞선 입자들과 달리 탄소가 산화되면서 Kirkendall 확산 효과로 인해, 속이 비어있는 입자가 형성되었음을 알 수 있다. Kirkendall 확산 효과는 원자 크기에 따른 확산속도가 달라서 발생하는 현상으로 산소원소(140 pm)보다 작은 Co^{3+} 이온(75 pm)이 빠른 확산속도로 인해 중심에서부터 먼 곳에 입자 형성이 되어 속이 빈 입자가 형성된다[51]. 이때 탄소전구체 및 유기물들은 이를 증폭시키는 역할을 한다. Fig. 3(f)를 보면 매우 얇은 껍질 형태의 Co_3O_4 의 표면을 볼 수 있다. 한편, Fig. 3(g)와 (f)에서 관찰되었듯이 PHT-SC- Co_3O_4 는 속이 비어 있으면서 다공성인 구조를 보인다. 이는 전구체로 사용된 sucrose가 citric acid에 비해 Co_3O_4 입자 사이로 더욱 촘촘히 침입되었다가, 후열처리를 통해 산화되면서 빈 공간이 생긴 것으로 추측된다. PHT-CA- Co_3O_4 , PHT-S- Co_3O_4 의 평균입자 크기는 각각 $1.34 \mu\text{m}$ 와 $1.63 \mu\text{m}$ 로 측정되었다.

합성한 분말의 각각의 형상에 따른 자세한 기공 구조를 Fig. 4에

나타내었다. 실험은 액체질소 온도(77 K)에서 질소의 상대압력(P/P_0)에 따른 흡착량의 변화를 측정하는 흡-탈착 등온법을 이용하였고, Fig. 4의 삽도(inset)에서 보듯이 상대압력의 증가에 따라 질소 흡착량이 증가하다가 상대압력이 감소하면서 탈착이 관찰되는 이력(Hysteresis)상이 관찰되었다. 이때 가로축은 상대 압력(P/P_0)을, 세로축은 질소의 흡착량($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ STP}$)을 나타내며, 이는 IUPAC 분류에 따라 Type IV의 이력곡선과 일치하며 메조 크기의 기공을 갖는 것을 의미한다. 실제 기공의 크기는 Table 1에서 볼 수 있듯이 $10 \sim 50 \text{ nm}$ 이었고, 모두 메조 크기의 기공을 가졌다. bare- Co_3O_4 , U- Co_3O_4 , PHT-CA- Co_3O_4 , PHT-S- Co_3O_4 의 비표면적은 각각 38.0 , 14.9 , 4.56 , $3.58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 으로 각각 측정되었다. 이는 주사 전자현미경 자료와 비교해봤을 때, 표면이 고르게 거친 형태인 bare- Co_3O_4 가 가장 높은 비표면적 수치를 보였고, 표면이 매끄럽고 속이 비어 있는 PHT-CA- Co_3O_4 , PHT-S- Co_3O_4 는 낮은 수치를 보였다. PHT-CA- Co_3O_4 와 PHT-S- Co_3O_4 는 속이 빈 형상을 띠기 때문에 입자 크기가 크고 표면이 상대적으로 매끄럽기 때문에 비표면적 수치와 상응한다고 볼 수 있다. 반면 U- Co_3O_4 는 표면의 뭉친 형태 때문에 입자 크기에 비해 비표면적은 상대적으로 작았다. bare- Co_3O_4 의 경우 기공부피와 기공크기를 고려해봤을 때, 약 10 nm 의 미세한 기공들이 균일하게

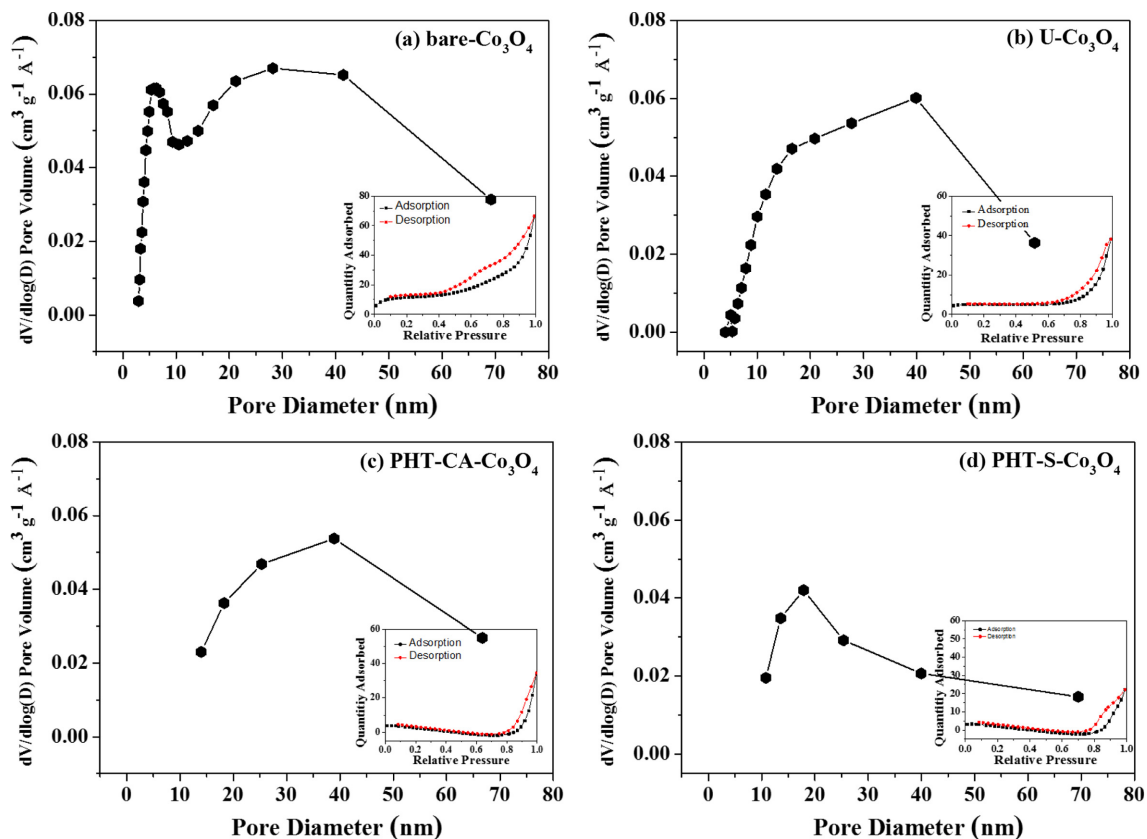


Fig. 4. Pore size distribution and nitrogen adsorption and desorption isotherms of catalysts.

Table 1. Physicochemical properties of Co_3O_4

	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	Pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)	Average particle diameter (nm)
Bare- Co_3O_4	38.0	10.3×10^{-2}	10.82	0.94
U- Co_3O_4	14.9	5.90×10^{-2}	15.86	0.48
PHT-CA- Co_3O_4	4.56	5.36×10^{-2}	47.00	1.34
PHT-S- Co_3O_4	3.58	3.43×10^{-2}	41.82	1.63

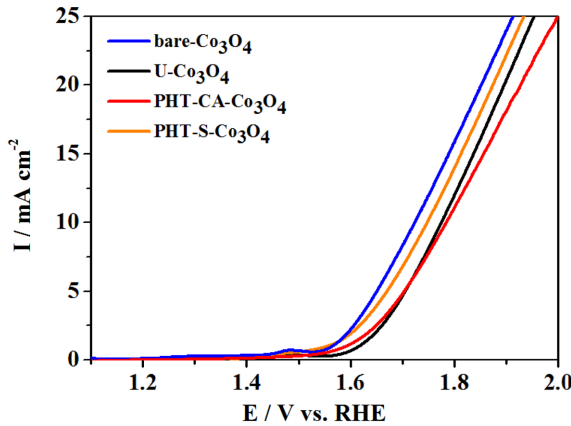


Fig. 5. Polarization curves for the OER of Co_3O_4 catalysts.

입자 표면에 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 5는 촉매의 수전해 성능을 평가하기 위해 측정한 OER 활성화 분석이다. OER 활성화 분석은 30분 동안 산소를 주입시킨 0.1 M KOH 용액에서 1600 rpm, 10 mV s^{-1} 로 측정하였다. 합성한 4개종의 Co_3O_4 의 개시전압(onset potential)값은 다음의 순서로 점점 증가하였다: bare- Co_3O_4 (1.52 V vs RHE) < PHT-S- Co_3O_4 (1.55 V) < PHT-CA- Co_3O_4 (1.56 V) < U- Co_3O_4 (1.58 V). 그리고 일반적인 OER 촉매의 성능을 평가하는 10 mA cm^{-2} 일 때의 전압값을 비교해보면, 개시전압의 경향과 비슷하게 bare- Co_3O_4 (1.68 V vs RHE)가 가장 좋았으며, PHT-CA- Co_3O_4 (1.78 V), U- Co_3O_4 (1.77 V), PHT-S- Co_3O_4 (1.75 V) 순서로 활성 차이를 보였다. 이 결과와 주사전자현미경 사진을 통해서 유기물 첨가물에 따른 입자형상 및 표면거칠기 차이가 촉매 비표면적에 영향을 주며, 결과적으로 촉매활성의 중요한 요인이라는 것을 알 수 있었다. bare- Co_3O_4 는 어떠한 유기물 첨가물도 사용하지 않았지만 비표면적이 넓어 활성이 가장 좋았고, U- Co_3O_4 는 물의 흡착, 산소탈착, 전도성 향상을 위해 질소가 Co 원자 사이에 도핑되었음에도 불구하고 표면의 뭉친 형상으로 인해 비표면적이 낮았고 활성 또한 낮았다[26,53]. 반면 citric acid와 sucrose를 첨가한 PHT-CA- Co_3O_4 , PHT-S- Co_3O_4 의 경우 속이 비어있는 형상 때문에 입자 크기가 약 2배가량 크지만 표면이 상대적으로 매끄러워 비표면적이 낮은 것으로 사료된다. 또한 입자 자체가 너무 크기 때문에 이온과 전자가 이동해야 하는 경로가 너무 길어지는 현상이 발생하여 결과적으로 활성이 가장 낮은 것으로 추측된다. ball milling 작업을 통해 입자를 나노 입자로 분쇄시킨다면 활성이 향상될 것으로 기대된다.

Fig. 6은 bare- Co_3O_4 의 투과전자현미경 사진과 dot-mapping 사진이다. Fig. 6(a)에서는 균일한 Co_3O_4 입자를 확인 할 수 있고, Fig. 6(b)에서는 0.24 nm의 lattice fringes spacing이 (311) 면과 일치함을 확인할 수 있다. 이는 합성한 Co_3O_4 가 cubic 구조임을 의미하며, X선 회절 패턴 자료와도 일치한다. Fig. 6(c)의 dot-mapping에서는 Co와 O 원자가 균일하게 분산되어 Co_3O_4 를 형성함을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 urea를 이용하여 Co_3O_4 에 질소가 도핑되었는지를 알아보기 위한 XPS 결과이다. Fig. 7에서 Co, C, N, O의 결합에너지를 알 수 있고, 400 eV부근에서 질소피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 삽입된 그림을 보면 U- Co_3O_4 에 질소는 398.26, 399.79 eV의 위치에서 피크가 발생하였으며 이는 각각 Pyridinic 및 Pyrrolic 질소의

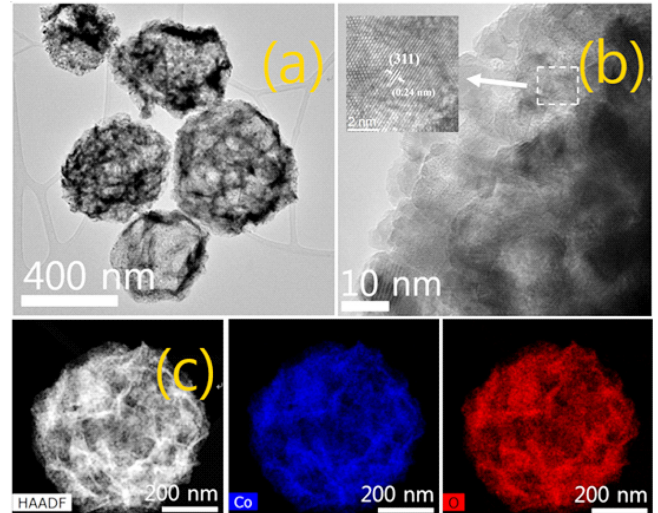


Fig. 6. TEM image (a) and (b) and dot-mapping (c) of bare- Co_3O_4 catalysts.

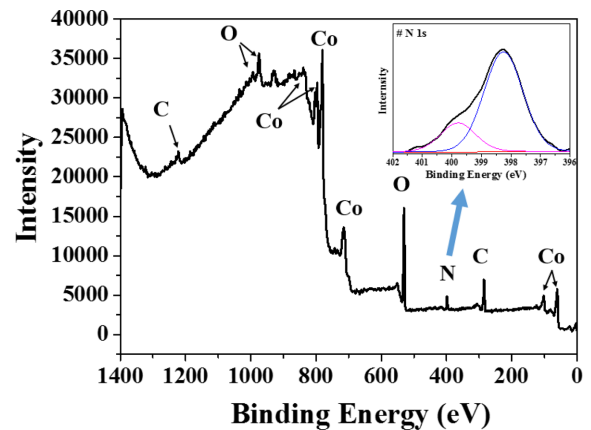


Fig. 7. XPS survey spectrum of U- Co_3O_4 .

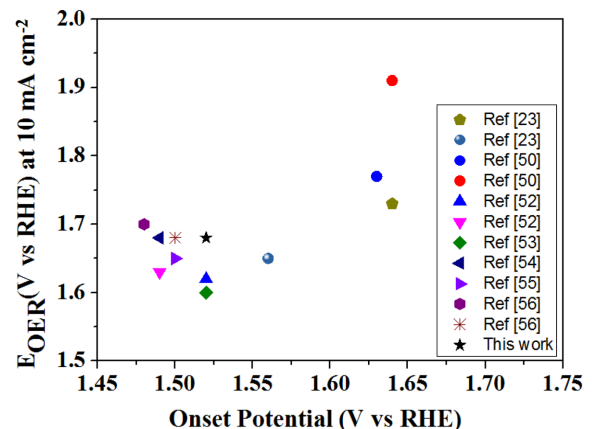


Fig. 8. Comparing with reference data.

형태로 존재함을 의미한다. XPS 분석을 통해서 질소는 전체의 약 7.5% 존재하는 것으로 확인되었다. 이 결과는 비록 urea를 첨가하여 합성한 U- Co_3O_4 가 표면의 뭉친 형상으로 촉매활성은 낮았지만 질소도핑이 잘 되었음을 확인하였기에, 합성시 urea의 첨가량 및 열처리조건에 따라 활성이 향상될 수 있을 것으로 예상된다.

Fig. 8은 본 연구에서 산소발생활성이 가장 좋은 bare-Co₃O₄를 문헌에서 보고한 촉매성능과 비교한 것이다. 여러 물질의 상대적 활성을 규명하기 위해 가로축은 개시전압(onset potential), 세로축은 10 mA cm⁻² 일 때의 전압값(vs RHE)으로 표기하였다. 일반적인 수전해촉매는 개시전압이 낮을수록, 동일전류일 때 전압이 클수록 우수한 촉매이므로, 위 그림에서는 왼쪽 및 아래쪽에 위치할수록 상대적으로 우수한 산소발생반응 활성을 보이는 촉매라고 할 수 있다. 보고된 다른 촉매물질과 달리 탄소물질을 포함하지 않은 Co₃O₄ [50]의 경우에는 본 연구처럼 템플릿을 이용하여 형상 변화에 따른 촉매의 성능을 관찰하였으며, 상대적으로 낮은 활성을 보였다. 반면 질소가 도핑된 다공성 탄소[52], 탄소나노튜브[18,23,53]의 그래핀-탄소나노튜브 복합체[54]와 MnO₃/CoSe₂ 복합체[55]의 경우 형상에 따른 우수한 전기전도성으로 인해 높은 활성을 보였다. 본 연구에서 합성한 bare-Co₃O₄는 탄소물질을 포함한 어떠한 첨가물도 사용하지 않았음에도 불구하고, 비교적 우수한 산소발생반응 활성을 보였으며 이는 분무열분해법이 촉매물질의 크기 및 형상을 조절하는데 효과적인 방법을 나타낸다. 향후, 분무열분해법을 활용한 촉매합성시 질소도핑방법 및 탄소지지체를 활용한 촉매합성은 Co₃O₄의 활성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

5. 결 론

본 연구에서는 알칼리 수전해법에서 산소발생반응 촉매의 활성과 촉매의 입자 및 표면형상의 관계를 규명하기 위해 첨가제를 사용하지 않은 bare-Co₃O₄와 sucrose, citric acid, urea를 각각 첨가하여 PHT-S-Co₃O₄, PHT-CA-Co₃O₄, U-Co₃O₄를 분무열분해 및 후열처리를 통해 합성하였다. X-선 회절분석 결과, 짧은 합성시간에도 불구하고 불순물 없이 완전한 Co₃O₄가 형성되었음을 확인하였고, SEM, TEM 분석을 통해 Co₃O₄의 입자형상 및 표면거칠기를 확인하였다. 질소 흡·탈착 등온식을 통해 얻은 촉매의 비표면적은 bare-Co₃O₄ > U-Co₃O₄ > PHT-CA-Co₃O₄ > PHT-S-Co₃O₄ 순으로 높았으며, 비표면적 결과는 수전해의 산소 발생 반응 활성과 밀접한 관련이 있었다. 즉 비표면적이 가장 큰 bare-Co₃O₄가 가장 좋은 활성을 보였으며, U-Co₃O₄는 질소가 도핑되었음에도 낮은 비표면적으로 인해 상대적으로 낮은 활성을 보였다. 또한 탄소전극체의 탄화작용에 의해 속이 비어있는 형상을 보이는 PHT-CA-Co₃O₄와 PHT-S-Co₃O₄는 입자크기가 크고, 비표면적이 작아서 활성이 좋지 않았다. 본 연구에서 합성한 bare-Co₃O₄는 문헌에서 보고된 촉매들과 비교하여 우수한 활성을 나타냄으로, 분무열분해를 활용한 촉매합성이 입자크기 및 표면형상을 효과적으로 조절하여 활성을 높일 수 있음을 보여주었다. 향후, 추가적으로 합성조건, 질소도핑 및 다양한 탄소지지체 등을 활용하면 산소발생촉매의 활성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 한국연구재단의 지원을 받아 기본연구자 지원사업(NRF-2014R1A1A2057667)에 의해 수행되었습니다. 또한, 한국과학기술연구원의 지원을 받아 방문연구자 지원사업에 의해 수행되었습니다.

References

1. Stamenkovic, V. R., Mun, B. S., Arenz, M., Mayrhofer, K. J. J., Lucas, C. A., Wang, G., Ross, P. N. and Markovic, N. M., "Trends in Electrocatalysis on Extended and Nanoscale Pt-bimetallic Alloy Surfaces," *Nat. Mater.*, **6**, 241-247(2007).
2. Jeong, J. H., Shin, E. K., Jeong, J. J., Na, I. C., Chu, C. H. and Park, K. P., "Degradation of Electrode and Membrane in Proton Exchange Membrane Fuel Cell After Water Electrolysis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(6), 695-700(2014).
3. Yoo, S. J., Jeon, T. Y. and Sung, Y. E., "Theory & Design of Electrocatalyst for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell," *J. Korean Electrochem. Soc.*, **12**(1), 11-25(2009).
4. <http://www.h2journal.com/displaynews>.
5. Lee, J. Y., Yi, Y. M. and Uhm, S. H., "Understanding Underlying Process of Water Electrolysis," *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **19**(4), 357-365(2008).
6. Park, Y. B., Lim, H. K., Woo, H. C., "Hydrogen Production by Steam Reforming of Aqueous Bio-Oil from Marine Algae," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(1), 94-100(2016).
7. Shin, J. S., Cho, S. J., Choi, S. H., Qasim, F., Lee, H. N., Park, J. H., Lee, W. J., Lee, E. S. and Park, S. J., "A Simulation Study of Inter Heat Exchanger Process in SI Cycle Process for Hydrogen Production," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(4), 459-466(2014).
8. Kim, D. J., Han, G. B., Park, N. K., Lee, T. J. and Kang, M. S., "Hydrogen Production from Splitting of Methanol/Water Solution Using Perovskite Structured Nb_xSrTi_{1-x}O₃ Photocatalysts," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(4), 513-517(2013).
9. Kim, J. W., Sim, K. S., Kim, J. D., Han, S. D. and Jung, K. D., "Thermochemical Cycles for Hydrogen Production from Water," *J. Korean Hydrogen Energy Society*, **12**(1), 11-21(2001).
10. Yoon, D. J. and Koh, J. H., "A Study on Thermodynamic Efficiency for HTSE Hydrogen and Synthesis Gas Production System using Nuclear Plant," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **20**(5), 416-423(2009).
11. Choi, H. S., Yim, D. S., Rhyu, C. H., Kim, J. C. and Hwang, G. J., "Study on the Electrode Characteristics for the Alkaline Water Electrolysis," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **23**(2), 117-124(2012).
12. 이택홍, "수전해 장치 기술 개요 및 전망", *Journal of Electrical world monthly magazine*, **459**, 14-17(2015).
13. Santos, D. M. F., Sequeira, C. A. C. and Figueiredo, J. L., "Hydrogen Production by Alkaline Water Electrolysis," *Quim. Nova*, **36**(8), 1176-1193(2013).
14. Chemelewski, W. D., Lee, H. C., Lin, J. F., Bard, A. J. and Mullins, C. B., "Amorphous FeOOH Oxygen Evolution Reaction Catalyst for Photoelectrochemical Water Splitting," *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(7), 2843-2850(2014).
15. Krol, R. V. D., Liang, Y. and Schoonman, J., "Solar Hydrogen Production with Nanostructured Metal Oxides," *J. Mater. Chem.*, **18**, 2311-2320(2008).
16. Artero, V., Kerlidou, M. C. and Fontecave, M., "Splitting Water with Cobalt," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 7238-7266(2011).
17. Seabold, J. A. and Choi, K. S., "Effect of a Cobalt-Based Oxygen Evolution Catalyst on the Stability and the Selectivity of Photo-Oxidation Reactions of a WO₃ Photoanode," *Chem. Mater.*, **23**(5), 1105-1112(2011).

18. Lee, Y. M., Suntivich, J., May, K. J., Perry, E. E. and Horn, Y. S., "Synthesis and Activities of Rutile IrO_2 and RuO_2 Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions," *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 399-404(2012).
19. Bhosale, R. R., Kumar, A., Broeke, L. J. V., Gharbia, S., Dardor, D., Jilani, M., Folady, J., Fakih, M. S. A. and Tarsad, M. A., "Solar Hydrogen Production Via Thermochemical Iron Oxide-iron Sulfate Water Splitting Cycle," *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**(4), 1639-1650 (2015).
20. Gokon, N., Murayama, H., Nagasaki, A. and Kodama, T., "Thermochemical Two-step Water Splitting Cycles by Monoclinic ZrO_2 -Supported NiFe_2O_4 and Fe_3O_4 Powders and Ceramic Foam Devices," *Solar Energy*, **83**(4), 527-537(2009).
21. Lee, S. H., Yu, S. H., Lee, J. E., Jin, A. H., Lee, D. J., Lee, N. H., Jo, H. G., Shin, K. S., Ahn, T. Y., Kim, Y. W., Choe, H. M., Sung, Y. E. and Hyeon, T. H., "Self-Assembled Fe_3O_4 Nanoparticle Clusters as High-Performance Anode for Lithium Ion Batteries via Geometric Confinement," *Nano Lett.*, **13**(9), 4249-4256(2013).
22. Zhang, J. H., Feng, J. Y., Zhu, T., Liu, Z. L., Li, Q. Y., Chen, S. Z. and Xu, C. W., "Pd-doped Urchin-like MnO_2 -carbon Sphere Three-dimensional (3D) Material for Oxygen Evolution Reaction," *Electrochimica Acta*, **196**(1), 661-669(2016).
23. Xie, K., Masa, J., Madej, E., Yang, F., Weide, P., Dong, W., Muhler, M., Schuhmann, W. and Xia, W., " Co_3O_4 - MnO_2 -CNT Hybrids Synthesized by HNO_3 Vapor Oxidation of Catalytically Grown CNTs as OER," *ChemCatChem*, **7**, 3027-3035(2015).
24. Wang, X., Zheng, Y., Yuan, J., Shen, J., Wang, A. J., Niu, L. and Huang, S., "Uniform Deposition of Co_3O_4 Nanosheets on Exfoliated MoS_2 Nanosheets as Advanced Catalysts for Water Splitting," *Electrochimica Acta*, **212**(10), 890-897(2016).
25. Li, L., Tian, T., Jiang, J. and Ai, L., "Hierarchically Porous Co_3O_4 Architectures with Honeycomb-like Structures for Efficient Oxygen Generation from Electrochemical Water Splitting," *J. Power Sources*, **294**(30), 103-111(2015).
26. Hou, Y., Li, J., Wen, Z., Cui, S., Yuan, C. and Chen, J., " Co_3O_4 Nanoparticles Embedded in Nitrogen-doped Porous Carbon Dodecahedrons with Enhanced Electrochemical Properties for Lithium Storage and Water Splitting," *Nano Energy*, **12**, 1-8(2015).
27. Chen, S., Zhao, Y., Sun, B., Ao, Z., Xie, X., Wei, Y. and Wang, G., "Microwave-assisted Synthesis of Mesoporous Co_3O_4 Nanoflakes for Applications in Lithium Ion Batteries and Oxygen Evolution Reactions," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 3306-3313 (2015).
28. Rosen, J., Hutchings, G. S. and Jiao, F., "Ordered Mesoporous Cobalt Oxide as Highly Efficient Oxygen Evolution Catalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**(11), 4516-4521(2013).
29. Ryu, W. H., Yoon, T. H., Song, S. H., Jeon, S. W., Park, Y. J. and Kim, I. D., "Bifunctional Composite Catalysts Using Co_3O_4 Nanofibers Immobilized on Nonoxidized Graphene Nanoflakes for High-Capacity and Long-Cycle Li-O_2 Batteries," *Nano Lett.*, **13**(9), 4190-4197(2013).
30. Solmaz, R. and Kardaş, G., "Electrochemical Deposition and Characterization of NiFe Coatings as Electrocatalytic Materials for Alkaline Water Electrolysis," *Electrochimica Acta*, **54**(14), 3726-3734(2009).
31. Chen, R., Wang, H. Y., Miao, J., Yang, H. and Liu, B., "A Flexible High-performance Oxygen Evolution Electrode with Three-dimensional NiCo_2O_4 Core-shell Nanowires," *Nano Energy*, **11**, 333-340(2015).
32. Kibria, A. K. M. F. and Tarafdar, S. A., "Electrochemical Studies of a Nickel-copper Electrode for the Oxygen Evolution Reaction (OER)," *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**(9), 879-884(2002).
33. Prabu, M., Ketpang, K. and Shanmugam, S., "Hierarchical Nanostructured NiCo_2O_4 as An Efficient Bifunctional Non-precious Metal Catalyst for Rechargeable Zinc-air Batteries," *Nanoscale*, **6**, 3173-3181(2014).
34. Lu, X. and Zhao, C., "Highly Efficient and Robust Oxygen Evolution Catalysts Achieved by Anchoring Nanocrystalline Cobalt Oxides Onto Mildly Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes," *J. Mater. Chem. A*, **1**, 12053-12059(2013).
35. Pan, L., Li, L., Tian, D., Li, C. and Wang, J., "Synthesis of Co_3O_4 Nanomaterials with Different Morphologies and Their Photocatalytic Performances," *JOM*, **66**(6), 1035-1042(2014).
36. Liu, I., Li, L., Patterson, N. A. and Manthiram, A., "Morphological Transformations during In Situ Electrochemical Generation of 2-Dimensional Co_3O_4 Hexagonal Nanoplates," *J. Electrochem. Soc.*, **163**(2), A150-A155(2016).
37. Castro, E. B. and Gervasi, C. A., "Electrodeposited Ni-Co-oxide Electrodes: Characterization and Kinetics of the Oxygen Evolution Reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 1163-1170(2000).
38. Koza, J. A., He, Z., Miller, A. S., Switzer, J. A., "Electrodeposition of Crystalline Co_3O_4 -A Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction," *Chem. Mater.*, **24**(18), 3567-3573(2012).
39. Sun, C., Rajasekhara, S., Chen, Y. and Goodenough, J. B., "Facile Synthesis of Monodisperse Porous Co_3O_4 Microspheres with Superior Ethanol Sensing Properties," *Chem. Commun.*, **47**, 12852-12854(2011).
40. Bahlawane, N., FischerRivera, E., Höinghaus, K. K. and Brechling, A., "Characterization and Tests of Planar Co_3O_4 Model Catalysts Prepared by Chemical Vapor Deposition," *Appl. Catal. B*, **53**, 245-255(2004).
41. Blakemore, J. D., Gray, H. B., Winkler, J. R. and Müller, A. M., " Co_3O_4 Nanoparticle Water-Oxidation Catalysts Made by Pulsed-Laser Ablation in Liquids," *ACS Catal.*, **3**, 2497-2500(2013).
42. Büyükyazi, M., Hegemann, C., Lehnen, T., Tyrre, W. and Mathur, S., "Molecular Co(II) and Co(III) Heteroaryllikenolates as Efficient Precursors for Chemical Vapor Deposition of Co_3O_4 Nanowires," *Inorg. Chem.*, **53**(20), 10928-10936(2014).
43. Barrera, C. E., Flores, J. C. M., Gonzalez, G. F., Lopez, M. O. and Rosas, R. C., "Spectroscopic Ellipsometry Study of Co_3O_4 Thin Films Deposited on Several Metal Substrates," *The Open Surface Science Journal*, **5**, 9-16(2013).
44. Won, J. M., Kim, J. H., Choi, Y. J., Cho, J. S. and Kang, Y. C., "Design and Synthesis of Metal Oxide Hollow Nanopowders for Lithium-ion Batteries by Combining Nanoscale Kirkendall Diffusion and Flame Spray Pyrolysis," *Ceram. Int.*, **42**, 5461-5471 (2016).
45. Ko, Y. N., Choi, S. H. and Kang, Y. C., "Nano-sized Ag- BaTiO_3 Composite Powders with Various Amount of Ag Prepared by Spray Pyrolysis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**(7), 1335-1341(2013).
46. Ko, Y. N. and Kang, Y. C., "Characteristics of Ag-doped BaTiO_3 Nanopowders Prepared by Spray Pyrolysis," *Ceram. Int.*, **38**, 2071-2077(2012).
47. Wang, J., Liu, W., Chen, J., Wang, H., Liu, S. and Chen, S., "Biotemplated MnO/C Microtubes from Spirogyra with Improved Elec-

- trochemical Performance for Lithium-ion Batterys," *Electrochimica Acta*, **188**, 210-217(2016).
48. Esswein, A. J., McMurdo, M. J., Ross, P. N., Bell, A. T. and Tilley, T. D., "Size-Dependent Activity of Co_3O_4 Nanoparticle Anodes for Alkaline Water Electrolysis," *J. Phys. Chem. C*, **113**, 15068-15072(2009).
49. Shi, N., Cheng, W., Zhou, H., Fan, T. and Niederberger, M., "Facile Synthesis of Monodisperse Co_3O_4 Quantum Dots with Efficient Oxygen Evolution Activity," *Chem. Commun.*, **51**, 1338-1340(2015).
50. Yao, L., Zhong, H., Deng, C. W., Li, X. F. and Zhang, H. M., "Template-assisted Synthesis of Hierarchically Porous Co_3O_4 with Enhanced Oxygen Evolution Activity," *J. Energy Chem.*, **25**, 153-157(2016).
51. Park, G. D., Cho, J. S. and Kang, Y. C., "Novel Cobalt Oxide-nanobubble-decorated Reduced Graphene Oxide Sphere with Superior Electrochemical Properties Prepared by Nanoscale Kirkendall Diffusion Process," *Nano Energy*, **17**, 17-26(2015).
52. Tian, G. L., Zhao, M. Q., Yu, D., Kong, X. Y., Huang, J. Q., Zhang, Q. and Wei, F., "Nitrogen-Doped Graphene/Carbon Nanotube Hybrids: In Situ Formation on Bifunctional Catalysts and Their Superior Electrocatalytic Activity for Oxygen Evolution/Reduction Reaction," *Small*, **10**, 2251-2259(2014).
53. Gao, M. R., Cao, X., Gao Q., Xu, Y. F., Zheng, Y. R., Jiang, J. and Yu, S. H., "Nitrogen-Doped Graphene Supported CoSe_2 Nanobelt Composite Catalyst for Efficient Water Oxidation," *ACS Nano*, **8**, 3970-3978(2014).
54. Chen, S., Duan, J., Jaroniec, M. and Qiao, S. Z., "Nitrogen and Oxygen Dual-Doped Carbon Hydrogel Film as a Substrate-Free Electrode for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction," *Adv. Mater.*, **26**, 2925-2930(2014).
55. Gao, M. R., Xu, Y. F., Jiang, J., Zheng, Y. R. and Yu, S. H., "Water Oxidation Electrocatalyzed by an Efficient $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CoSe}_2$ Nanocomposite," *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2930-2933(2012).