단결정 전이금속 산화물 박막을 이용한 전기화학촉매 현상 연구

DOI: 10.3938/PhiT.26.021

이상아·이제곤·최우석

Electrochemical Catalytic Activity in Transition-Metal-Oxide Thin Films

Sang A LEE, Jegon LEE and Woo Seok CHOI

Transition-metal oxides serve as an important platform for the study of condensed matter physics. They exhibit various emergent physical properties including high-temperature superconductivity, colossal magnetoresistance, and multi-ferroicity. The wide spectrum of physical properties is known to stem from the strong interaction between the four degrees of freedom in the transition-metal oxides, *i.e.*, charge, spin, lattice, and orbital. Technologically, the system shows promising applicability for future opto-electronic materials and has attracted much attention. Furthermore, with the recent surge of interest in sustainable energy and the environment, research on transition-metal oxides is actively being pursued. For example, many transition-metal oxides are known to be suitable for chemical energy storage and conversion, and some of the materials have already been commercially adopted. In particular, theoretical and experimental studies on the electrochemical catalysis of transition-metal oxides with perovskite structures are expected to lead directly to future applications in the energy industry.

저자약력

이상아 박사는 2007년 부산대학교 물리학과에서 박사학위를 취득하였으며, 2013년도부터 성균관대학교 물리학과에 선임연구원으로 재직 중이다. 에피 산화물연구실에서 전이금속 산화물박막의 에너지 변환 특성에 대한 연구를 수행 중이다.

이제곤 학생은 성균관대학교 물리학과 석·박 통합과정학생으로, 에피산화물 연구실에서 전이금속 산화물박막의 구조적, 전기적 특성과 산소 발생 반응 사이의 관계를 규명하기 위한 연구를 수행 중이다.

최우석 교수는 2010년 서울대학교 물리학과에서 고체물리학 실험 연구로 박사학위를 취득한 후, 미국 오크릿지 국립연구소(Oak Ridge National Laboratory)에서 연구원으로 재직하였다. 그 이후 2013년부터 성균관대학교 물리학과 교수로 현재까지 재직 중이다. 전이금속 산화물 박막의 다양한 물리적, 화학적 성질에 대해 연구 중이다. (choiws@skku.edu)

In this article, we will discuss the correlation between the physical behavior of transition-metal oxides and their electrochemical catalytic activity, which should help us to understand the fundamental mechanism of electrochemical catalysis.

들어가는 글

전이금속 산화물 시스템은 응집물질물리 연구에 중요한 플랫폼 중의 하나로, 고온초전도 현상, 초거대자기저항 현상, 다강성질 등의 흥미롭고 다양한 물성의 발원지이다. 전하, 스핀, 격자, 오비탈의 네 개의 자유도 사이의 상호작용에 의해 매우 폭넓은 물리적인 성질을 보여주는 것으로 알려져 있으며, 미래의 광/전자 소재로의 응용가능성이 크기 때문에 많은 주목을 받고 있다. 나아가 최근 지속가능한 에너지 및 환경에 대한 관심이 커지면서 대체에너지산업에 응용 가능한 소재에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있는데, 이 중 전이금속 산화물이 큰 부분을 차지하고 있다. 많은 전이금속 산화물이 화학적 에너지 저장 및 변환에 적합한 물질로 알려져 있으며, 이미 상업적으로 활용되고 있는 물질들도 많다. 특히 페로브스카이트 구조를 갖는 전이금속 산화물의 전기화학 촉매반응에 대한 이론적, 실험적 연구는 앞으로의 에너지 산업에 대한 직접적인 성장을 가져올 것으로 기대된다.

전기화학 촉매작용은 친환경 대체에너지로 주목받고 있는 수소에너지의 활용에 있어서 필수적이다. 수소의 생성과 수소에너지를 실용적인 활용을 위해서 총 네 가지의 화학반응을 생각할 수 있는데, 산소 발생 반응(Oxygen Evolution Reaction, OER), 수소 발생 반응(Hydrogen Evolution Reaction, HER), 산소 환원 반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR), 및 수소 산화 반응(Hydrogen Oxidation Reaction, HOR)이 그것이다.^[1] (그림 1)

REFERENCES

- [1] Wesley T. Hong, Marcel Risch, Kelsey A. Stoerzinger, Alexis Grimaud, Jin Suntivich and Yang Shao-Horn, Energy Environ. Sci. **8**, 5, 1404 (2015).

Fig. 1. Schematic illustrations of (a) electrolyzer and (b) fuel cell with (c) chemical formula of each reaction.

그림 1은 네 가지의 화학반응의 예시를 보여준다. 이 중, 전해조(electrolyzer)의 경우에는 양극에서 산소 발생 반응이 일어나고, 음극에서 수소 발생 반응이 일어난다. 대체 에너지로 흔히 알려진 수소에너지는 이와 같이 전해조의 음극에서 발생한 수소를 에너지원으로 이용한다. 하지만 수소 발생 반응은 산소 발생 반응과 항상 같이 일어나며, 그렇기 때문에 전체 반응 효율을 결정하는 반응은 수소 발생 반응에 비해 상대적으로 느린 산소 발생 반응이 된다. 때문에 최근의 많은 전기화학 촉매 연구들이 산소 발생 반응의 효율을 향상시키기 위해 이루어지고 있다.

하지만 최근 전기화학 촉매에 대한 연구는 대부분 단순 효율을 증가시키기 위한 연구들로 한정되어 있다. 특히 상대적으로 잘 정의되지 않은 다결정 혹은 비정질 물질로 구성된 나노 구조에 대한 연구가 주를 이루고 있다. 이러한 연구들은 촉매 작용의 효율을 높이고 실제적인 활용 가능성을 높여주기에 의미가 있지만, 보다 근본적인 물리화학적 의문, 즉, 응집물질의 어떠한 성질을 기반으로 전기화학 촉매작용이 나타나는지에 대한 질문에는 답을 하지 못한다. 본 글에서는 앞서 살펴본 응집 물질물리 연구를 통해 파악된 전이금속 산화물의 성질이 어떻게 전기화학 촉매작용에 영향을 미치는지를 소개하고 이를 통해서 전기화학 촉매작용의 근본적인 메커니즘을 이해하는데 도움을 주고자 한다. 특히 페로브스카이트 구조를 갖는 전이금속 산화물에서의 산소 발생 반응에 대한 이해와 이를 위한 연구 동향을 소개하고자 한다.

전이금속 산화물을 이용한 산소 발생 반응(OER)과 산소 환원 반응(ORR)

앞에서 설명한 바와 같이 수소에너지를 활용하는 데에 있어,

Fig. 2. Schematic and formula of (a) oxygen evolution reaction (OER) and (b) oxygen reduction reaction (ORR)

전기화학 촉매작용 중 산소 발생 반응의 효율을 높이는 것이 매우 중요하다. 페로브스카이트 구조를 가진 전이금속 산화물에서는 산소 발생 반응과 함께 그 역반응인 산소 환원 반응이 일어날 수 있다. 이 두 반응은 촉매작용이므로 화학 반응의 한 주기가 끝났을 때, 전이금속 산화물은 원래의 상태로 돌아오게 된다. 일반적으로 페로브스카이트 구조를 갖는 전이금속 산화물은 ABO_3 로 표현되는데, A는 alkali metal, alkaline-earth metal, rare-earth metal 등의 원소가 되며, B는 전이금속이 된다. 전이금속 산화물의 전기화학 촉매작용은 이 B 위치에 있는 전이금속 원소에 의해 크게 결정이 된다고 알려져 있다. 그림 2는 전이금속 산화물에서의 산소 발생 반응과 산소 환원 반응의 주기를 도식적으로 나타내고 있다. 두 반응 모두 전이금속 산화물의 B 원소와 O 혹은 OH 등의 흡착되는 분자(adsorbate) 사이의 화학적 결합이 단계적으로 생성되거나 끊어지는 것으로 표현된다. 산소 발생 반응 하나의 주기에 대한 화학 반응식의 결과식은 $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ 로 나타낼 수 있다. 즉, 한 번의 주기가 지나면 네 개의 OH^- 분자가 반응에 참여해서 두 개의 물 분자와 하나의 산소 분자가 발생한 다. 반면 산소 발생 반응의 역반응인 산소 환원 반응의 경우에는 주기가 반대로 진행되며, 이에 따라 한 주기의 화학 반응의 결과식은 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ 가 된다. 즉, 하나의 주기 당 산소 분자 하나가 환원된다.

산소 발생 반응을 측정하기 위한 방법에는 대표적으로 두 가지 방법이 있다. Cyclic Voltammetry(CV)와 Rotating Ring Disk Electrode(RRDE)가 그것이며, 두 방법의 차이점은 회전과 링의 유무이다. 그림 3은 CV 실험의 모식도와 예시를 나타낸다.

Fig. 3. Cyclic voltammetry of Pt. The inset of schematic component of three-electrode system.

해당 시스템은 counter electrode, working electrode, reference electrode, 총 3개의 전극과 potentiostat으로 구성된다. 앞서 살펴본 바와 같이 산소 발생 반응은 하나의 주기마다 4개의 전자가 나오기 때문에, working electrode와 counter electrode 사이의 전류를 측정하여, 전위에 따라 그 값이 급격히 증가되기 시작하는 부분을 산소 발생 반응이 일어났다고 볼 수 있다. 또한 인가되는 전위가 감소함에 따라 전류가 급격히 감소하는 부분을 산소 환원 반응이 일어났다고 할 수 있다. 측정에 사용되는 전해액 자체의 전기적 효과를 제외하기 위해서 reference electrode를 사용하는데, 어떤 것을 쓰냐에 따라 그림 3의 x-축의 단위인 V vs. RHE(Reversible Hydrogen Electrode)의 계산이 달라진다. V vs. RHE의 계산은 아래와 같이 표현된다.

$$(\text{인가된 전압}) - (\text{Reference electrode의 참조 값}) - (0.059 \times \text{전해질의 pH 농도})$$

예를 들어 측정에서 Ag/AgCl reference electrode(0.196 V)와 1 M의 KOH 용액을 전해질(pH: 14)로 사용하였다면, 인가된 전압에 따른 V vs. RHE의 계산은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} & (\text{인가된 전압}) - 0.196 - (0.059 \times 14) \\ & = (\text{인가된 전압}) - 1.022 \text{ (V vs. RHE)} \end{aligned}$$

RRDE의 경우에는 CV와 유사하나, working electrode를 회전시킨다는 것과 ring electrode를 추가하여 측정물질에서 용해되는 이온에 의한 효과를 측정한다는 것이 차이점이다. (그림 4) 이를 통해 순수하게 산소 발생 반응에 의해서 발생한 전류를 측정할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 하지만 그림 4에서 볼 수 있듯, 해당 측정 방법을 사용하기 위해서는 측정 물질이 원형의 표면을 갖고 있어야 하는 등의 제한사항이 존재한다.

Fig. 4. Schematic Rotating Ring Disk Electrode (RRDE).

설명인자를 찾기 위한 전이금속 산화물의 전기화학 촉매작용 연구 동향

기존의 산소 발생 반응을 위한 촉매로는 주로 Au, Pt, Ir, Ru, Os 등이 사용되어 왔다.^[2] 이들 금속들은 기본적으로는 전이금속 산화물보다 산소 발생 반응의 효율이 높지만 가격이 높고 지구상에 상대적으로 적게 존재하는 원소들이라는 단점이 있다. 따라서 이를 대체할 수 있는 물질로 전이금속 산화물이 많은 주목을 받고 있다. 다양한 페로브스카이트 구조 기반의 전이금속 산화물이 그 가능성을 인정받고 있는데, ABO₃ 구조를 구성할 수 있는 원소가 매우 다양한 만큼, 최적의 물질을 찾기 위한 이론적, 실험적 연구들이 수행되고 있다. 특히 전기화학 촉매작용에 대한 설명인자(activity descriptor), 즉 가장 중요한 변수를 찾기 위한 노력들이 진행되고 있다. 대표적인 연구의 방향으로는 그림 5에서 보는 것과 같이 설명인자를 가정하고 이에 따른 효율의 변화를 관찰해 보는 것이다. 그림 5(a)에서는 다양한 전이금속 산화물에서의 *d* 전자 중, crystal field에 의해 분리된 *e_g* 상태에 차 있는 전자의 개수에 따른 산소 발생 반응의 효율을 보여주고 있다. 실험 결과 *e_g* 상태에 차 있는 전자의 개수가 1에 가까울수록 산소 발생 반응의 활동성이 좋아진다는 결론을 얻었으며, 이는 산소와 관련된 흡착물들이 *t_{2g}* 상태의 π -결합보다 *e_g* 상태의 σ -결합과 더 강하게 겹침이 일어나기 때문에, 직접적으로 전이금속과 흡착물들 사이의 전자 이동을 향상시킬 수 있기 때문이라고 설명하였다.^[3] 다른 접근 방법으로

REFERENCES

- [2] Nemanja Danilovic, Ramachandran Subbaraman, Kee-Chul Chang, Seo Hyoung Chang, Yijin J. Kang, Joshua Snyder, Arvydas P. Paulikas, Dusan Strmcnik, Yong-Tae Kim, Deborah Myers, Vojislav R. Stamenkovic and Nenad M. Markovic, J. Phys. Chem. Lett. 5, 2474 (2014).
- [3] Jin Suntivich, Kevin J. May, Hubert A. Gasteiger, John B. Goodenough and Yang Shao-Horn, Science 334, 6061, 1383 (2011).

Fig. 5. (a) The relation between the OER catalytic activity and the occupancy of the e_g -symmetry electron of the transition metal (B in ABO₃).^[3] (b) Computed oxygen p -band center and OER activity.^[4]

는 그림 5(b)에서와 같이 페로브스카이트 구조의 A 원소를 서로 다른 원소로 치환시켜 설명인자를 탐색하는 연구가 있다. 이 중 페로브스카이트 구조를 가진 (Ln_{0.5}Ba_{0.5})CoO_{3-δ} (Ln=Pr, Sm, Gd, and Ho)에서의 산소 발생 반응에 대한 실험의 결과 산소의 p -결합이 페르미 준위에서부터 적절한 위치에 존재할 경우 효율이 향상된다는 연구가 보고되었다.^[4]

또한, 격자구조의 변화가 산소 발생 반응에 영향을 준다는 연구 결과도 있는데, 이 연구에서는 엑스선 흡수 분광법(X-ray Absorption Spectroscopy)을 통하여 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}와 SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 물질에서 팔면체의 국소구조(local structure)가 모서리나눔 팔면체(corner-sharing octahedra)에서 끝나눔 팔면체(edge-sharing octahedra)로 바뀌므로써 산소 발생 반응의 활동성이 증가한다고 주장하였다.^[5] 이러한 실험적인 노력과 동시에, 이론적 계산을 통해서도 다양한 물질들 간의 OER 특성을 비교, 예측하는 연구도 많이 이루어지고 있다.^[6] 다만 이러한 연구들은 다양한 물질들 사이에서 효율을 비교한 것으로 단일 물질 내에서 산소 발생 반응과의 상관관계를 면밀히 연구한다면 근본적인 메커니즘을 파악하고 산소 발생 반응의 효율을 향상시키는데 구체적인 방향을 제시할 수 있다.

최근, 앞서 언급한 다양한 전이금속 산화물을 이용한 연구와 더불어 단결정 박막에서의 산소 발생 반응 실험도 이루어지고 있다. 대표적으로는 SrRuO₃(SRO) 박막을 결정 방향이 다른 SrTiO₃(STO) 기판을 이용하여 형성하여 결정 방향에 따른 실

험을 한 보고가 있으며,^[7] 이때 박막의 방향성에 따라 산소 발생 반응의 안정성(stability)과 활동성(activity)이 달라지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 이종결합 시 발생하게 되는 격자변형(strain)에 따라 산소 발생 반응과 산소 환원 반응의 활동성이 변화하는 것을 LaCoO₃을 이용하여 다양한 기판에서 실험한 결과, 장력(tensile strain)이 에피 박막에 형성될 경우 활동성이 증가한다는 보고가 있다.^[8] 또한, SrCoO_{3-δ}의 경우 산소 원자의 결합에 따라 브라운밀러라이트(brownmillerite) 구조와 페로브스카이트 구조로 변형이 일어나게 되며 이는 격자 변형과 맞물려 생각할 수 있다.^[9]

단일 물질 내 원소 결합에 따른 박막의 특성 변화

전이금속 산화물 중 SRO는 사방정계의 구조를 가지고 있으나 모서리를 공유한 루테늄과 산소로 이루어진 팔면체가 자리 잡고 있는 유사입방 페로브스카이트(pseudo-cubic perovskite) 형태로 고려될 수 있다. SRO는 전도성을 갖고 있어, 지금까지 복합 산화물(complex oxide)로 구성된 에피택시얼한 다층 이종 구조 내에서 산화물 전도층으로 폭넓게 사용되어 왔다. 또한, 큐리 온도 이하에서 강자성 특성을 가지고 있는 유동 강자성(itinerant ferromagnet) 물질로 Ru-O 공유 결합의 크기에 따라 그 물리적인 특성이 달라지기 때문에 많은 연구자들이 흥미로워 하는 물질 중의 하나이다.

고품질의 에피택시얼한 박막의 성장 방법으로는 여러 가지 방법이 있는데, 그중 펄스 레이저 에피택시(pulsed laser epi-

REFERENCES

- [4] Alexis Grimaud, Kevin J. May, Christopher E. Carlton, Yueh-Lin Lee, Marcel Risch, Wesley T. Hong, Jigang Zhou and Yang Shao-Horn, Nat. Commun. **4**, 2439 (2013).
- [5] Marcel Risch, Alexis Grimaud, Kevin J. May, Kelsey A. Stoerzinger, Tina J. Chen, Azzam N. Mansour and Yang Shao-Horn, J. Phys. Chem. C **117**, 8628 (2013).
- [6] Isabela C. Man, Hai-Yan Su, Federico Calle-Vallejo, Heine A. Hansen, José I. Martínez, Nilay G. Inoglu, John Kitchen, Thomas F. Jaramillo, Jens K. Nørskov and Jan Rossmeisl, ChemCatChem. **3**, 7, 1159 (2011).
- [7] Seo Hyoungh Chang, Nemanja Danilovic, Kee-Chul Chang, Ram Subbaraman, Arvydas P. Paulikas, Dillon D. Fong, Matthew J. Highland, Peter M. Baldo, Vojislav R. Stamenkovic, John W. Freeland, Jeffrey A. Eastman and Nenad M. Markovic, Nat. Commun. **5**, 4191 (2014).
- [8] Kelsey A. Stoerzinger, Woo Seok Choi, Hyounghyeon Jeon, Ho Nyung Lee and Yang Shao-Horn, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 487 (2015).
- [9] Jonathan R. Petrie, Hyounghyeon Jeon, Sara C. Barron, Tricia L. Meyer and Ho Nyung Lee, J. Am. Chem. Soc. **138**, 7252 (2016).

Fig. 6. Evolution of the orthorhombic and pseudocubic lattice constants of epitaxial $SrRuO_3$ thin films as a function of $P(O_2)$. (b) Spectral weight (W_s) evolution of the Lorentz oscillators as a function of $P(O_2)$.^[10]

taxy, PLE) 증착 방법이 고순도의 균일한 화학적 조성을 가지는 박막을 제작하는데 매우 효과적이다. 펄스 레이저 에피택시 방법은 입사된 레이저에 의해 타겟 물질이 플라즈마 형태의 플럼(plume)이 되어 기판에 흡착된 후, 고온의 표면에서 여분의 운동에너지를 통하여 제자리를 찾아 원하고자 하는 조성의 박막을 증착하는 기술로 증착 시 다양한 변수를 제어하기에 수월하다. 예를 들어 산소 분압을 조절하여 고품질의 박막 내에서 원소 결합에 따라 물성을 변화시키고 이로부터 산소 발생 반응과 물성과의 상관관계를 파악할 수 있다. 위에서 언급한 산소 분압의 크기를 다양하게 하면, SRO 박막 내의 화학 조성비가 다른 고품질의 에피 박막을 형성할 수 있다. 특히 산소 분압에 따라 SRO 박막은 루테튬과 산소의 결합을 가지게 되는데, 이는 x-선 광전자 분광법(x-ray photoelectron spectroscopy)과 러더퍼드 후방 산란 스펙트럼(Rutherford back scattering spectroscopy) 분석 등을 통하여 확인할 수 있다. 나아가 off-axis x-선 회절분석법을 통하여 다양한 화학 조성비를 가진 에피 SRO 박막의 결정 구조가 사방정계(Orthorhombic)에서 정방정계(Tetragonal)로 급격히 바뀌는 것을 알 수 있다. (그림 6) 이는 박막 내 원소 결합이 서서히 증가함에 따라 임

Fig. 7. Density of states (DOS) of tetragonal and orthorhombic $SrRuO_3$.

계량의 결합이 형성될 때, 사방정계 구조를 유지하는데 필요한 에너지가 높아져 정방정계로 구조 변형되면서 구조적인 에너지를 낮추기 때문이다. 또한 그림 6에서 보여주는 바와 같이 구조의 변화에 따라 박막 내 전자 구조 변화가 관찰된다. 광학적인 방법으로 전자 구조를 관찰할 경우, 산소 분압이 낮아짐에 따라 O 2p에서 Ru t_{2g} 궤도로 광학적 전이가 감소하며, Ru의 d-d 전이가 용이해진다. 특히 t_{2g} 에서 e_g 로의 광학적 전이가 큰 영향을 미치는 것을 보여준다. 흥미로운 점은, 결정 구조의 상전이와 전자 구조의 상전이가 같은 산소 분압 영역에서 일어나게 된다는 것이고, 두 가지 상전이가 서로 연관되어 있음을 의미하게 된다. 이는 그림 7과 같이 이론적인 상태밀도 계산을 통해서도 확인할 수 있다. 따라서 결합 제어를 통해 격자구조 및 전자구조의 변화를 하나의 물질 내에서 제어하는 것을 보여준다.

단결정 전이금속 산화물 박막을 이용한 산소 발생 반응과 메커니즘

SRO 박막을 산화물 촉매로 사용하여 산소 발생 반응의 활성을 확인해본 결과, 앞서 언급한 결정 구조 및 전자 구조의 상전이가 일어나는 산소분압을 기준으로 촉매의 활성성이 큰 변화를 보이는 것을 확인하였다. CV 실험으로 산소 발생 반응의 과전압(overpotential)을 계산해본 결과 산소 분압이 낮아질수록 과전압이 낮아지고, 이는 산소 발생 반응에서 활성성이

REFERENCES

- [10] Sang A Lee, Seokjae Oh, Jae-Yeol Hwang, Minseok Choi, Chulmin Youn, Ji Woong Kim, Seo Hyung Chang, Sungmin Woo, Jong-Seong Bae, Sungkyun Park, Young-Min Kim, Suyoun Lee, Taekjib Choi, Sung Wng Kim and Woo Seok Choi, Energy Environ. Sci. **10**, 924 (2017).

Fig. 8. (a) Cyclic voltammetry of SrRuO₃ thin films with elemental vacancies. (b) The overpotential at the current density of 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ as a function of $P(\text{O}_2)$.

좋아지는 것으로 볼 수 있다. 과전압이란, CV에서 관찰된 산소 발생 반응의 시작점, 즉, 전류 밀도가 급격히 증가하는 부분인 1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 부근에서의 전압 값에서 물 분해의 이론값인 1.23 V를 빼준 값이다. 과전압이 낮다는 것은 적은 전기에너지만으로도 산소 발생 반응에 충분히 도달할 수 있고, 그만큼 촉매의 활동성이 좋다고 해석할 수 있다. 흥미로운 점은 결정구조 및 전자 구조의 변화가 큰 부분에서 과전압의 급격한 변화가 관찰되는 경향성을 보인다는 것이다. 이와 같은 경향성

은 과전압에서 뿐만 아니라 1 ~ 1.2 V 사이에서 루테튬 이온의 산화수가 바뀌는 것을 보여주는 peak에서도 확연하게 관찰된다.

위의 실험적 관찰은 SRO 박막 내의 결정구조와 전자 구조의 상전이가 전기화학적 활동성에도 큰 영향을 미친 결과로 루테튬과 산소의 강한 hybridization이 실질적으로 전기화학적 촉매 반응의 활성화에 결정적인 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. 정방정계 박막의 경우 사방정계 박막에 비하여 루테튬과 산소의 hybridization이 약하다. 즉, 루테튬과 산소로 구성된 팔면체 내의 감소된 hybridization이 루테튬과 흡착 분자 사이의 화학적 결합의 형성을 촉진시키는 것을 알 수 있다. 또한, unoccupied e_g 상태의 증가는 많이 산화된 불안정한 활성 루테튬 자리에 쉽게 형성이 되며, 이는 산소 발생반응의 활성을 촉진시킨다. 이 연구는 단일 재료 시스템에서 구조적, 전자적 변화과의 강한 상호작용이 표면 화학 및 반응성과의 상관관계를 명확하게 보여주는 결과이다.^[10]

맺음말

페로브스카이트 전이금속 산화물 박막을 이용한 전기화학 촉매 현상에 대한 연구는 최근 세계적으로 많은 관심을 받으며 활발한 연구가 진행되고 있다. 물리학의 입장에서 전이금속 산화물은 전자들의 강한 상관관계를 기반으로 이해되어 왔으며, 이러한 이해, 특히 전자구조에 대한 물리학적 통찰이 전이금속 산화물에서의 에너지 변환 및 저장 메커니즘을 이해하는 데 많은 도움이 되리라 생각된다. 나아가 에너지 관련 연구는 지금까지 전이금속 산화물에서 발견된 발현물성 외에 더욱 새로운 물리적 성질을 발견할 수 있는 새로운 경로가 될 가능성이 있다. 기존에 알려진 전이금속 산화물의 물성에 대한 이해와 더불어 강한 상호작용을 이용한 새로운 발현 물성을 에너지 연구와 관련하여 탐구하고 이를 응용한다면, 에너지 문제 해결에 기여할 수 있을 것이다.