

산소 발생 반응 용 전기화학촉매로 사용되는 CoFe_2O_4 나노 입자 합성 및 특성 분석

이주영^{1*} · 김글한^{1,2} · 양주찬¹ · 박유세^{1,2} · 장명제¹ · 최승목^{1*}

¹한국기계연구원 부설 재료연구소 표면기술연구본부

²부산대학교 재료공학과

(2020년 6월 26일 접수 : 2020년 8월 27일 수정 : 2020년 9월 4일 채택)

Synthesis of CoFe_2O_4 Nanoparticles as Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction

Jooyoung Lee^{1*}, Geulhan Kim^{1,2}, Juchan Yang¹, Yoo Sei Park^{1,2}, Myeong Je Jang¹, and Sung Mook Choi^{1*}

¹Materials Center for Energy Department, Surface Technology Division,
Korea Institute of Materials Science, Changwon, 642831, Korea

²Department of Materials Science and Engineering,
Pusan National University, Busan, 46241, Korea

(Received June 26, 2020 : Revised August 27, 2020 : Accepted September 4, 2020)

초 록

전기 물 분해 기술 중 주요 과제 중 하나는 귀금속의 Ir과 Ru 기반의 촉매를 대체할 수 있는 고성능, 저비용의 산소 발생 반응 (OER) 촉매를 개발하는 것이다. 본 연구에서는 CoSO_4 와 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 수용액을 1차 가열 후 KNO_3 와 NaOH 추가 반응을 이용한 침전법을 이용하여 OER 촉매로 사용 가능한 역스피넬 구조의 약 44 nm 크기를 갖는 CoFe_2O_4 나노 입자를 합성하였다. CoFe_2O_4 나노 입자의 합성 시간을 조절하여 입자 및 결정립 크기를 제어하였다. CoFe_2O_4 나노 입자의 합성 시간이 6시간일 때, 높은 전도성과 전기 화학 표면적을 가졌다. 이 CoFe_2O_4 (6h)는 전류 밀도 10 mA/cm^2 의 과전압 및 Tafel slope는 각각 395 mV 및 52 mV/dec으로 나타났다. 또한, 이 촉매는 10 mA/cm^2 에서 18시간 동안 우수한 내구성을 나타냈다.

Abstract : One of the main challenges of electrochemical water splitting technology is to develop a high performance, low cost oxygen-evolving electrode capable of substituting a noble metal catalyst, Ir or Ru based catalyst. In this work, CoFe_2O_4 nanoparticles with sub-44 nm-size of a inverse spinel structure for oxygen evolution reaction (OER) were synthesized by the injection of KNO_3 and NaOH solution to a preheated CoSO_4 and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution. The synthesis time of CoFe_2O_4 nanoparticles was controlled to control particle and crystallite size. When the synthesis time was 6 h, CoFe_2O_4 nanoparticles had high conductivity and electrochemical surface area. The overpotential at current density of 10 mA/cm^2 and Tafel slope of CoFe_2O_4 (6h) were 395 mV and 52 mV/dec, respectively. In addition, the catalyst showed excellent durability for 18 hours at 10 mA/cm^2 .

Keywords : Transition Metal, Oxide, Inverse Spinel Structure, Nanoparticle, Oxygen Evolution Reaction

*E-mail: lly5424@kims.re.kr, akzyaky@kims.re.kr

1. 서 론

세계적으로 에너지 수요가 증가하고 화석 연료가 고갈됨에 따라 환경에 대한 관심이 높아지면서 깨끗하고 지속 가능한 대체 에너지 원에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 수소는 친환경 에너지로 탄소를 배출하지 않아 많은 관심을 받고 있으며, 이를 생산하기 위한 방법으로 풍력 및 태양광 에너지와 같은 재생에너지를 이용한 전기 물 분해에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 전기 물 분해는 수소 발생 반응 (hydrogen evolution reaction, HER)과 산소 발생 반응 (oxygen evolution reaction, OER) 두가지 반응으로 이루어진다. 하지만, 수소 발생 반응에 비해 산소 발생 반응의 높은 과전압으로 인해 전체 반응 속도를 감소시키는 원인 중 하나로 알려져 있다. 이 문제를 극복하기 위해 나노 입자를 촉매로 사용하여 산소 발생 반응 효율을 높이는 연구가 꾸준히 수행되고 있다.¹⁻⁴⁾

일반적으로 산화 루테튬 (RuO_2) 및 산화 이리듐 (IrO_2)은 높은 효율의 OER 용 촉매로 알려져 있다.⁵⁾ 그러나 물질의 높은 가격 및 OER에 대한 불안정한 안정성으로 이를 대체하기 위한 연구가 이루어지고 있다.⁶⁾ 최근, 역스피넬 구조 (AB_2O_4)의 전이 금속의 혼합 원자 산화물이 저비용, 높은 안정성을 가져 OER 촉매로서 많은 연구가 되고 있다. 또한, 이 역스피넬 산화물은 O-사이트에서 금속의 다른 원자가 상태 사이의 전자 호핑으로 인해 우수한 전기 전도도를 나타내며, O_2 흡착 및 활성화에 필요한 표면 산화 환원 활성 부분을 제공할 수 있다.⁷⁻¹²⁾ 수많은 역스피넬 산화물 중에서 MFe_2O_4 는 산소가 면심 입방 (FCC) 밀착 패킹 구조를 형성하는 흥미로운 구조 중 하나이다.¹³⁻²⁰⁾ 이 구조의 물리 화학적 특성은 합성 전략에 크게 의존하며 나노 구조의 조성, 형태, 크기, 및 결정입에 크게 좌우된다. 특히, Fe_3O_4 의 역스피넬 격자에서 Fe^{2+} 를 Co^{2+} 로 대체할 경우 OER 활성이 크게 향상될 수 있기 때문에 CoFe_2O_4 는 OER에 유망한 촉매 중 하나로 여겨진다.²¹⁻³¹⁾

본 연구에서는 촉매의 대용량 합성이 가능한 방법인 침전법을 사용하여 추가 열처리 없이 CoFe_2O_4 나노 입자를 제조하였으며, 합성 시간에 따라 OER에 대한 촉매 활성을 연구하였다.³²⁻³⁵⁾ 합성 시간이 6 시간 일 때, CoFe_2O_4 촉매는 10 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 낮은 과전압을 가지며 가장 높은 OER 활성을 갖는 것을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1. CoFe_2O_4 나노입자 합성법

CoFe_2O_4 나노 입자는 침전법을 사용하여 합성되었다.³⁶⁾ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 전구체를 사용하였으며, 1:2의 몰비로 초순수에 용해하였으며, 이 수용액을 90°C 에서 30분 동안 가열하여 CoFe 전구체를 합성하였다. CoFe 전구체 용액에 NaOH 및 KNO_3 수용액을 혼합 용액에 첨가하여 90°C 에서 1~9 시간 동안 유지하였다. 합성된 CoFe_2O_4 나노 입자를 원심 분리기를 이용하여 세척 후 80°C 의 오븐에서 건조하였다.

2.2. 구조분석

나노 입자의 형상 및 입자 크기를 주사 전자 현미경 (FE-SEM, JEOL, JSM-7001F)를 이용하여 확인하였다. CoFe_2O_4 나노 입자의 결정 구조는 $\text{Cu K}\alpha$ 방사선원 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)을 사용하여 분말 X-선 회절 (XRD) (D/MAX 2500, Rigaku)에 의해 조사되었다.

2.3. 전기화학측정

Potentiostat (VSP, Biologic)에 연결된 glassy carbon rotating disk electrode (RDE, Pine Research Instrumentation)을 사용하여 3전극 셀을 구성하여 전기 화학 특성을 측정하였다. Pt 와이어 및 1.0 M KOH 가 포화된 Hg/HgO 전극이 각각 상대전극 및 기준전극으로 사용하였다. 전기 화학 특성을 측정하기 위한 전극의 제조는 20 mg 의 CoFe_2O_4 를 0.9 mL 의 2-propanol과 0.1 mL 의 5 wt.% Nafion/EtOH 용액을 혼합하여 잉크를 제작하였으며, $10 \mu\text{L}$ 의 잉크를 RDE 위에 코팅하여 1.0 M KOH 의 전해질에서 2500 rpm 으로 회전시키며 전기 화학 특성을 측정하였다. 촉매의 로딩량은 1 mg/cm^2 이다.

2.4. Turnover frequency (TOF) 계산법

TOF 값은 다음 방정식에서 계산된다.

$$TOF = \frac{J \times A}{4 \times F \times M}$$

J 는 0.47 V 의 과전압에서의 전류밀도 (A/cm^2)이다. A 는 RED 전극의 면적이다. F 는 패러데이 상수이다 (a value of 96485 C/mol). m 은 RED에 로딩되는 활성 물질의 몰수이다.

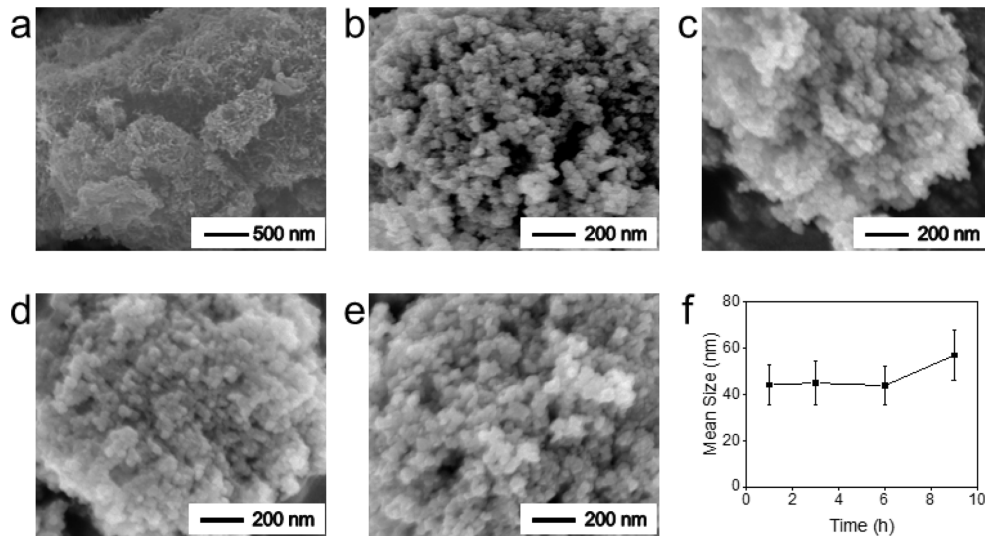


Fig. 1. SEM images of (a) CoFe precursor and CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized with different time of the synthesis: (b) 1 h, (c) 3 h, (d) 6 h, and (e) 9 h. (f) Mean sizes of CoFe₂O₄ nanoparticles.

3. 결과 및 고찰

CoFe₂O₄ 나노 입자는 초순수에 녹인 CoSO₄와 Fe(NO₃)₃ 전구체를 90°C에서 30분 반응 후 KNO₃와 NaOH를 이용한 침전법을 사용하여 합성하였다. 주사전자현미경 (FE-SEM)을 이용하여 합성시간에 따른 촉매의 형상을 확인하였다.^{37,38} 먼저 침전 전 바늘형태의 CoFe 전구체를 합성하였다(Fig. 1a). 이후 바늘형태의 CoFe 전구체에서 KNO₃와 NaOH를 이용하여 침전시켰으며, 이때 바늘형태의 형상이 나노 입자의 형태로 변하는 것을 관찰하였다 (Fig. 1 b-e). 이 합성된 나노 입자들은 1, 3, 6, 및 9시간의 반응 시간에 따라 입자의 크기는 각각 44±8, 45±9, 44±8, 및 57±9 nm임을 확인하였으며, 합성 시간이 6시간 이후 입자 크기가 증가하는 것을 확인하였다 (Fig. 1f).

합성된 나노 입자들의 구조를 분석하기 위해 X-ray 회절 패턴 (XRD) 분석을 진행하였다(Fig. 2).^{39,40} 합성 시간에 따라 합성된 나노 입자의 XRD 패턴은 18.8, 30.4, 35.8, 43.5, 53.8, 57.5, 및 63.1°의 2θ 값에서 회절 피크가 나타나며, 이는 각각 (111), (220), (311), (400), (422), (511), 및 (440) 면으로 인덱스 될 수 있다. 이는 역스피넬 구조의 CoFe₂O₄ (JCPDS 03-0864)임을 확인하였으며, 다른 불순물 상이 검출되지 않아 형성된 CoFe₂O₄ 나노 입자가 단일 역스피넬 상임을 확인하였다. 합성 시간이 늘어남에 따라 회절 피크의 강

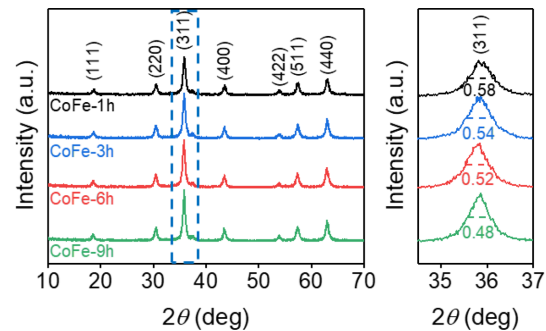


Fig. 2. (a) XRD patterns of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized with different time of the synthesis, and (b) the selected scan range of CoFe₂O₄ (311).

도는 증가하고 반치전폭은 점점 감소하는 것으로 결정화가 높아지는 것을 확인하였다. 합성 시간에 따른 미결정 (crystallite) 크기 변화를 (311) 면에서의 반치전폭 (full width at half maximum, FWHM)을 측정 후 Scherrer equation을 이용하여 계산하였다. 합성 시간이 증가함에 따라 미결정의 크기는 14.4, 15.6, 16.2, 17.5 nm 로 증가하였다. 이는 SEM 이미지 상에서 관찰된 입자 크기가 성장하는 경향과 일치하는 것을 확인하였다. 이러한 결과들을 통해 합성 시간이 증가함에 따라 입자 및 미결정립의 크기가 큰 CoFe₂O₄ 나노 입자가 합성되는 것으로 판단된다.

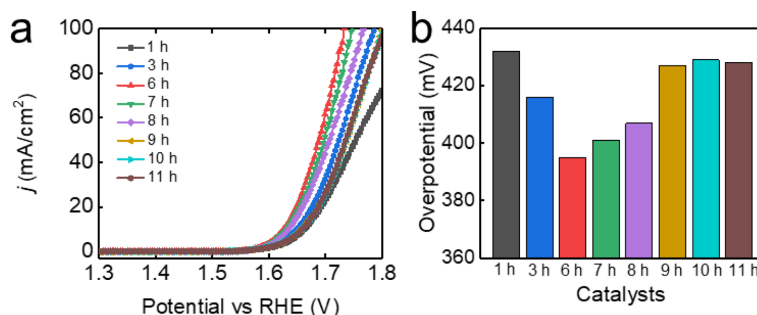


Fig. 3. Comparison of electrocatalytic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized with different time of the synthesis. (a) OER polarization curves measured in 1.0 M KOH at a scan rate of 5 mV/s and room temperature with iR compensation. (b) Overpotentials required to obtain current density of $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$

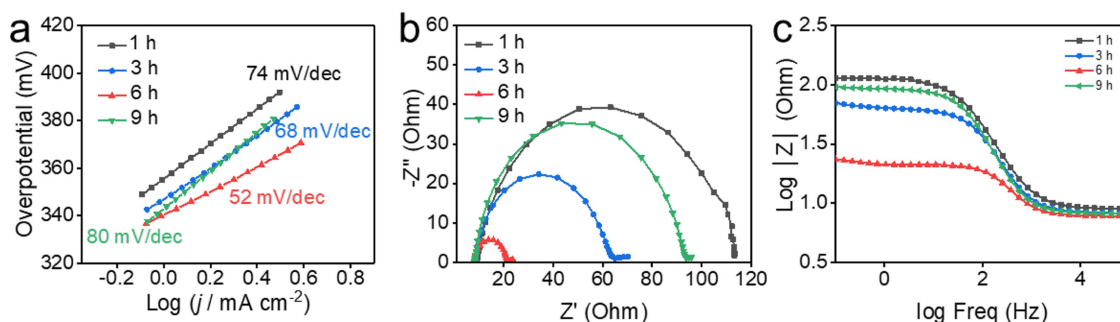


Fig. 4. (a) Tafel plots, (b) Nyquist and (c) Bode plots of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized with different time of the synthesis.

합성 시간에 따른 CoFe_2O_4 나노 입자의 OER 촉매 특성을 평가하였다. 전기 화학적 측정을 위해 합성된 촉매들을 glass carbon 전극에 코팅하여 평가하였다. OER 측정은 촉매를 $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 로딩하여, 상온에서 1.0 M KOH 전해질 및 reversible hydrogen electrode (RHE) scale에서 5 mV/s의 스캔 속도로 측정하였다. Fig. 3a는 합성 시간에 따른 84개의 다른 촉매의 OER 분극 곡선을 보여준다. 합성 시간이 1, 3, 6, 7, 8, 9 및 10 h의 촉매들의 전류 밀도 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 에서의 과전압은 각각 432, 416, 395, 401, 407, 427 및 429 mV를 나타냈었다 (Fig. 3b). CoFe_2O_4 나노 입자의 합성 시간이 6 h 일 때 가장 낮은 과전압을 갖는 것을 확인하였다. 침전법으로 합성된 CoFe_2O_4 나노입자의 과전압은 이전에 보고된 전기방사 및 열처리 (441 mV ⁴¹) 및 441 mV ⁴²), metal-organic complex 및 열처리 (443 mV),⁴³ 수열 및 열처리 (410 mV),⁴⁴ 및 aerosol-assisted chemical vapour

deposition 및 열처리 (490 mV)⁴⁵ 등의 다른 방법으로 합성된 CoFe_2O_4 보다 우수한 OER 촉매 특성을 갖는 것을 확인하였다.

Fig. 4a의 CoFe_2O_4 촉매 중 대표적으로 합성 시간 1, 3, 6 및 9 h 들의 Tafel plots은 Tafel equation [$\eta = b \log(j) + a$, 이 식에서 η 는 과전압, j 는 전류밀도, b 는 Tafel slope 이다.^{46,47}]에 의한 OER의 속도결정단계를 나타낸다. 합성 시간이 6 h의 CoFe_2O_4 촉매의 대한 Tafel slope는 $52 \text{ mV}/\text{dec}$ 로 1 h ($74 \text{ mV}/\text{dec}$), 3 h ($68 \text{ mV}/\text{dec}$), 및 9 h ($80 \text{ mV}/\text{dec}$)의 다른 합성 시간에서의 CoFe_2O_4 와 비교 가능하며, 합성 시간이 6 h의 CoFe_2O_4 촉매가 높은 OER 반응 속도를 갖는 것을 확인하였다. 전기 촉매 계면 반응 추가로 조사하기 위해, OER 작동 조건하에서 합성 시간에 따른 4개의 촉매들에 대한 electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 분석하였다. Fig. 4b와 c의 CoFe_2O_4 촉매들에 대한 Nyquist 와 bode plot들은 과전압

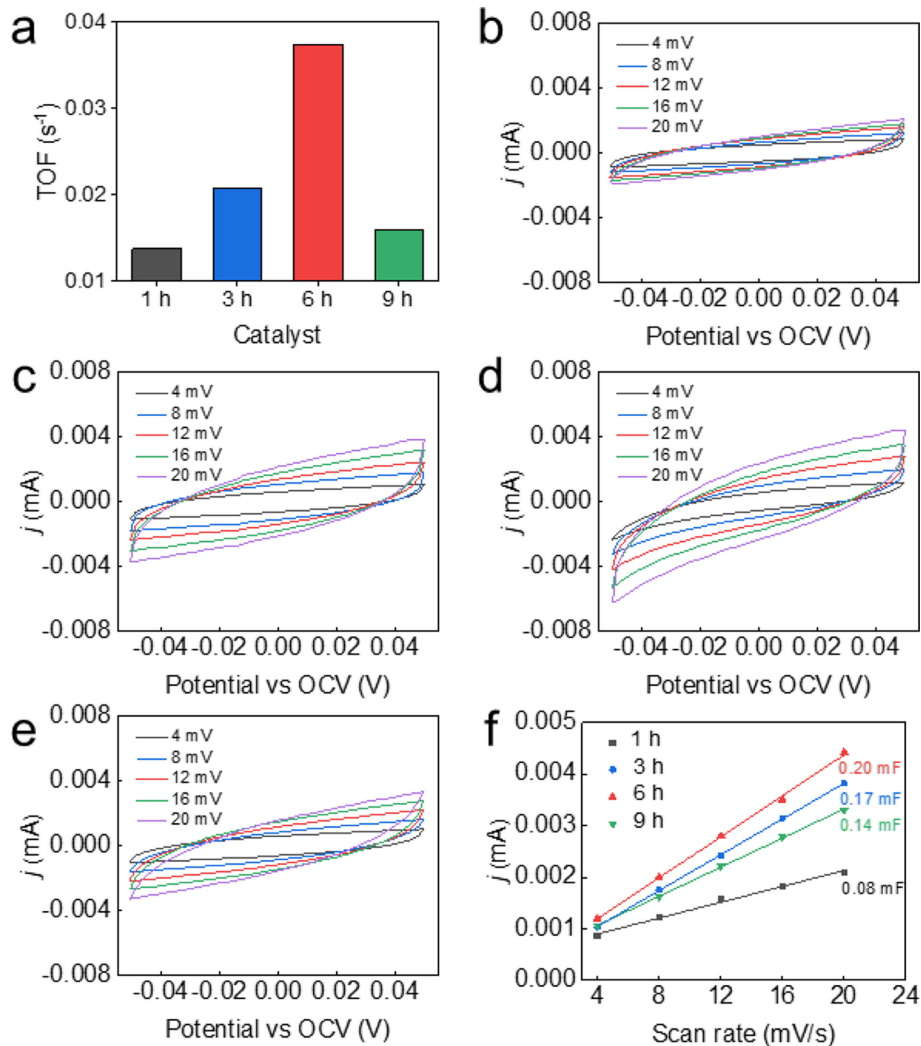


Fig. 5. (a) TOF calculated by current density at 1.7 V with total number of metal sites. (b) CV curve of CoFe_2O_4 catalysts synthesized with different time of the synthesis: (b) 1 h, (c) 3 h, (d) 6 h, and (e) 9 h. (f) Current versus scan rate plots for CoFe_2O_4 catalysts synthesized with different time of the synthesis.

450 mV 에서 촉매의 고주파 영역에서의 charge-transfer resistance (R_{ct})와 저주파 영역에서의 전하 관련 표면 중간체의 확산과 이완에 의한 반응성 중간체의 흡착/탈착 (H^+/OH^-)의 변화를 를 확인하였다. 합성 시간이 6 h의 CoFe_2O_4 촉매의 R_{ct} 는 다른 합성 시간들에 비해 낮았으며, 저주파 영역에서 반원이 감소하고 phase angle이 이동함에 따라 더 나은 전도도를 나타냈다. 이 결과는 Tafel slope의 경향과 잘 일치한다. 이 결과들은 합성 시간이 6 h의 CoFe_2O_4 촉매가 높은 촉매 반응 속도와 빠른

charge-transfer 갖고 있음을 의미한다.

Turnover frequency (TOF)는 촉매의 고유한 특성이며 촉매 성능에서 중요한 지표이며, 100% 패러데이 효율로 가정된 금속 부위의 수로 생성된 산소 분자의 수를 나눔으로써 계산된다.^{48,49} 1.7 V에서의 CoFe_2O_4 촉매의 합성 시간에 따른 TOF는 합성 시간이 6시간 일 때 0.037 s^{-1} 로 1 h (0.014 s^{-1}), 3 h (0.021 s^{-1}), 및 9 h (0.016 s^{-1})의 다른 합성 시간에서의 CoFe_2O_4 보다 각각 2.7, 1.8, 및 2.4 배 이상이다 (Fig. 5a). 이 결과는 6

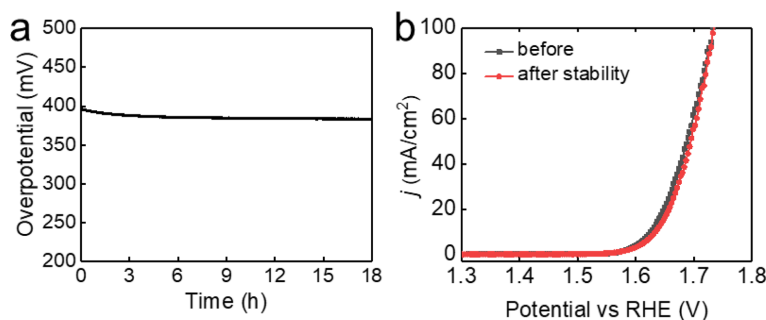


Fig. 6. (a) Chronoamperometric curve recorded with an applied constant current density of 10 mA/cm^2 for 18 h without iR compensation. (b) Durability test for CoFe_2O_4 (6 h) comparing polarization curves before and after 18 h in 1 M KOH.

시간 합성한 CoFe_2O_4 촉매가 노출된 촉매 활성 부위가 높은 것을 의미한다. 또한 전기화학적 표면적 (ECSA)는 OER 활성의 관계를 설명하기 위해, ECSA 와 선형 비례를 나타내는 전기화학적 이중층 캐피시턴스 (Cdl)를 이용하여 추정하였다(Fig. 5b-f). 합성 시간이 6 h의 CoFe_2O_4 촉매의 Cdl 은 0.20 mF 을 갖고 있는 반면 합성 시간이 1, 3, 및 9 h인 촉매의 Cdl 은 각각 0.08, 0.17, 및 0.17 mF 이다. 따라서 ECSA 는 $6 \text{ h} > 3 \text{ h} > 9 \text{ h} > 1 \text{ h}$ 의 추세를 갖는다. 이 결과는 TOF 결과와 일치하며 6 시간 합성한 CoFe_2O_4 의 촉매 활성 부위가 넓은 것을 의미한다. 합성 시간이 6 h의 CoFe_2O_4 촉매는 작은 입자 크기로 인해 높은 비표면적을 제공하여 높은 활성 표면적을 제공하여 OER의 성능을 향상시킬 수 있었다.

전기 화학 촉매의 장기 내구성 및 안정성은 실제 전기 화학 응용분야에서 고려해야 할 또 다른 핵심 기준이다. CoFe_2O_4 (6 h) 촉매의 경우, 10 mA/cm^2 의 전류 밀도가 18시간 가해지는 동안 과전압은 증가하지 않았다. 또한 18 시간 안정성 측정 후 OER 분극 곡선은 측정 전과 거의 변화가 없으며, CoFe_2O_4 (6 h) 촉매가 매우 높은 안정성을 갖는 것을 확인하였다(Fig. 6). 이러한 결과에 기초하여, CoFe_2O_4 의 입자 및 결정립 크기를 제어하여 OER 성능에 중요한 촉매의 전기전도도 및 촉매 활성 부위의 제어가 가능하고 내구성을 향상시키는 것으로 제안된다.

4. 결 론

본 연구에서는 침전법을 이용하여 역스피넬 CoFe_2O_4 나노 입자의 크기 및 결정립 제어 및

OER에서의 전기 촉매 활성 및 안정성을 입증하였다. 본 합성법은 CoFe_2O_4 나노 입자는 합성 시간에 증가함에 따라 입자 크기 및 결정립이 증가하였다. CoFe_2O_4 나노 입자의 합성 시간이 6시간일 때, 전류 밀도 10 mA/cm^2 에서 395 mV 로 가장 낮은 과전압과 52 mV/dec 의 Tafel slope를 가졌으며, 이는 높은 활성 표면적을 제공하여 OER의 성능 향상에 기여하였다. 우리는 이 접근법이 다른 전이 금속 산화물의 입자 크기 및 결정립 제어를 통해 전기 화학적 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대한다.

Acknowledgment

이 성과는 정부(과학기술정보통신부, 산업자원통상부)의 재원으로 한국연구재단과 한국산업기술평가관리원의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2017R1D1A1B03029419, No. 2019M3E6A1063675 & KEIT-10067622)

Reference

1. D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira and J. L. Figueiredo, 'Hydrogen production by alkaline water electrolysis', *Quim. Nova*, **36**, 1176-1193 (2013).
2. M. M. Rashid, M. K. Al Mesfer, H. Naseem and M. Danish, 'Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis', *Int. J. Eng. Technol.*, **4**, 2249-8958 (2015).
3. E. Rios, J.-L. Gautier, G. Poillerat and P. Chartier, 'Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the MnxCoxO_4 system', *Electrochim. Acta*, **44**, 1491-1497 (1998).
4. C.-C. Kuo, W.-J. Lan and C.-H. Chen, 'Redox

- preparation of mixed-valence cobalt manganese oxide nanostructured materials: highly efficient noble metal-free electrocatalysts for sensing hydrogen peroxide', *Nanoscale*, **6**, 334-341 (2014).
5. T. Audichon, T. W. Napporn, C. Canaff, C. Morais, C. Comminges and K. B. Kokoh, 'IrO₂ Coated on RuO₂ as Efficient and Stable Electroactive Nanocatalysts for Electrochemical Water Splitting', *J. Phys. Chem. C*, **120**, 2562-2573 (2016).
 6. H. Osgood, S. V. Devaguptapu, H. Xu, J. Cho and G. Wu, 'Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media', *Nano Today*, **11**, 601-625 (2016).
 7. J. Y. C. Chen, J. T. Miller, J. B. Gerken and S. S. Stahl, 'Inverse spinel NiFeAlO₄ as a highly active oxygen evolution electrocatalyst: promotion of activity by a redox-inert metal ion', *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1382-1386 (2014).
 8. M. O. Tolentino, J. V. Samperio, M. T. Velazquez, J. F. Moreno, L. L. Rojas and R. de G. G. Huerta, 'Bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction/evolution reactions derived from NiCoFe LDH materials', *J. Appl. Electrochem.*, **48**, 947-957 (2018).
 9. J. Béjar, L. Á. Contreras, J. L. García, N. Arjona and L. G. Arriaga, 'An advanced three-dimensionally ordered macroporous NiCo₂O₄ spinel as a bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries', *J. Mater. Chem. A*, **8**, 8554-8565 (2020).
 10. H. Zhu, S. Zhang, Y. X. Huang, L. Wu and S. Sun, 'Monodisperse MxFe_{3-x}O₄ (M = Fe, Cu, Co, Mn) Nanoparticles and Their Electrocatalysis for Oxygen Reduction Reaction', *Nano Lett.*, **13**, 2947-2951 (2013).
 11. B. Cui, H. Lin, J. B. Li, J. Yang and J. Tao, 'Core-Ring Structured NiCo₂O₄ Nanoplatelets: Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Applications', *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1440-1447 (2008).
 12. F. Cheng and J. Chen, 'Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts', *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 2172-2192 (2012).
 13. C. Si, Y. Zhang, C. Zhang, H. Gao, W. Ma, L. Lv and Z. Zhang, 'Mesoporous nanostructured spinel-type MFe₂O₄ (M = Co, Mn, Ni) oxides as efficient bi-functional electrocatalysts towards oxygen reduction and oxygen evolution', *Electrochim. Acta*, **245**, 829-838 (2017).
 14. M. Li, Y. Xiong, X. Liu, X. Bo, Y. Zhang, C. Hana and L. Guo, 'Facile synthesis of electrospun MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Cu, Mn) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction', *Nanoscale*, **7**, 8920-8930 (2015).
 15. H. Zeng, P. M. Rice, S. X. Wang and S. Sun, 'Shape-Controlled Synthesis and Shape-Induced Texture of MnFe₂O₄ Nanoparticles', *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 11458-11459 (2004).
 16. R.N. Singh, J.P. Singh, H. N. Cong and P. Chartier, 'Effect of partial substitution of Cr on electrocatalytic properties of MnFe₂O₄ towards O₂ evolution in alkaline medium', *Int. J. Hydrog. Energy*, **31**, 1372-1378 (2006).
 17. X. Wu, Y. Niu, B. Feng, Y. Yu, X. Huang, C. Zhong, W. Hu and C. M. Li, 'Mesoporous Hollow Nitrogen-Doped Carbon Nanospheres with Embedded MnFe₂O₄/Fe Hybrid Nanoparticles as Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalysts in Alkaline Media', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 20440-20447 (2018).
 18. Z. Zhang, D. Zhou, S. Zou, X. Bao and X. He, 'One-pot synthesis of MnFe₂O₄/C by microwave sintering as an efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions', *J. Alloys Compd.*, **786**, 565-567 (2019).
 19. D. M. Fernandes, N. Silva, C. Pereira, C. Moura, J. M. C. S. Magalhães, B. B. Baeza, I. R. Ramos, A. G. Ruiz, C. D. Matos, C. Freir, 'MnFe₂O₄@CNT-N as novel electrochemical nanosensor for determination of caffeine, acetaminophen and ascorbic acid', *Sens. Actuators B Chem.*, **218**, 128-136 (2015).
 20. S. Khilari and D. Pradhan, 'MnFe₂O₄@nitrogen-doped reduced graphene oxide nanohybrid: an efficient bifunctional electrocatalyst for anodic hydrazine oxidation and cathodic oxygen reduction', *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 5920-5931 (2017).
 21. W. Bian, Z. Yang, P. Strasser, R. Yang, 'A CoFe₂O₄/graphene nanohybrid as an efficient bi-functional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution', *J. Power Sources*, **250**, 196-203 (2014).
 22. M. I. Godinho, M. A. Catarino, M. I. da Silva Pereira, M. H. Mendonça and F. M. Costa, 'Effect of the partial replacement of Fe by Ni and/or Mn on the electrocatalytic activity for oxygen evolution of the CoFe₂O₄ spinel oxide electrode', *Electrochim. Acta*, **47**, 4307-4314 (2002).
 23. W. Yan, X. Cao, J. Tian, C. Jin, K. Ke and R. Yang, 'Nitrogen/sulfur dual-doped 3D reduced graphene oxide networks-supported CoFe₂O₄ with enhanced electrocatalytic activities for oxygen reduction and evolution reactions', *Carbon*, **99**, 195-202 (2016).
 24. Xue-Feng L., Lin-Fei G., Jia-Wei W., Jun-Xi W., Pei-Qin L. and Gao-Ren L., 'Bimetal-Organic Framework Derived CoFe₂O₄/C Porous Hybrid Nanorod Arrays as High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction', *Adv. Mater.*, **29**, 1604437 (2017).
 25. W. Yan, W. Bian, C. Jin, J. H. Tian and R. Yang, 'An Efficient Bi-functional Electrocatalyst Based on Strongly Coupled CoFe₂O₄/Carbon Nanotubes Hybrid for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution', *Electrochim. Acta*, **177**, 65-72 (2015).
 26. R.N. Singh, B. Lal and M. Malviya, 'Electrocatalytic activity of electrodeposited composite films of polypyrrole and CoFe₂O₄ nanoparticles towards oxygen reduction reaction', *Electrochim. Acta*, **49**, 4605-4612 (2004).
 27. C. Mahala, M. D. Sharma and M. Basu, '2D Nanostructures of CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄: Efficient Oxygen Evolution Catalyst', *Electrochim. Acta*, **273**,

- 462-473 (2018).
28. T. Zhang, Z. Li, L. Wang, Z. Zhang, S. Wang, 'Spinel CoFe_2O_4 supported by three dimensional graphene as high-performance bi-functional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reaction', *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, 1610-1619 (2019).
 29. G. Zhum X. Li, Y. Liu, W. Zhu and X. She, 'Activating CoFe_2O_4 electrocatalysts by trace Au for enhanced oxygen evolution activity', *Appl. Surf. Sci.*, **478**, 206-212 (2019).
 30. X. Zhao, Y. Fu, J. Wang, Y. Xu, J. H. Tian and R. Yang, 'Ni-doped CoFe_2O_4 Hollow Nanospheres as Efficient Bi-functional Catalysts', *Electrochim. Acta*, **201**, 172-178 (2016).
 31. K. M. Naik and S. Sampath, 'Two-step oxygen reduction on spinel NiFe_2O_4 catalyst: Rechargeable, aqueous solution- and gel-based, Zn-air batteries', *Electrochim. Acta*, **292**, 268-275 (2018).
 32. W. Hu, Y. Wang, X. Hu, Y. Zhou and S. Chen, 'Three-dimensional ordered microporous IrO_2 as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic medium', *J. Mater. Chem.*, **22**, 6010-6016 (2012).
 33. S. Du, Z. Ren, J. Zhang, J. Wu, W. Xi, J. Zhub and H. Fu, ' Co_3O_4 nanocrystal ink printed on carbon fiber paper as a large-area electrode for electrochemical water splitting', *Chem. Commun.*, **51**, 8066-8069 (2015).
 34. N. B. Halck, V. Petrykin, P. Krtil and J. Rossmeis, 'Beyond the volcano limitations in electrocatalysis – oxygen evolution reaction', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 13682-13688 (2014).
 35. S. T. Hunt, M. Milina, Z. Wang and Y. R. Leshkov, 'Activating earth-abundant electrocatalysts for efficient, low-cost hydrogen evolution/oxidation: sub-monolayer platinum coatings on titanium tungsten carbide nanoparticles', *Energy Environ. Sci.*, **9**, 3290-3301 (2016).
 36. R. T. Olsson, M.A. S. Azizi Samir, G. S. Alvarez, L. Belova and V. Ström, 'Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose microfibrils as templates', *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 584-588 (2010).
 37. R. Yang, S. He, J. Yi and Q. Hu, 'Nano-scale pore structure and fractal dimension of organic-rich Wufeng-Longmaxi shale from Jiaoshiba area, Sichuan Basin: Investigations using FE-SEM, gas adsorption and helium pycnometry', *Mar Pet Geol*, **70**, 27-45 (2016).
 38. M. Peumans, B. V. Meerbeek, Y. Yoshida, P. Lambrechts and G. Vanherle, 'Porcelain veneers bonded to tooth structure: an ultra-morphological FE-SEM examination of the adhesive interface', *Dent Mater*, **15**, 105-119 (1999).
 39. M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J. B. Lerche, S. Patoux, C. Masquelier and J. M. Tarascon, 'In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials', *Electrochim. Acta*, **47**, 3137-3149 (2002).
 40. M. R. Fitzsimmons, J. A. Eastman, M. M. Stach and G. Wallner, 'Structural characterization of nanometer-sized crystalline Pd by x-ray-diffraction techniques', *Phys. Rev. B*, **44**, 2452-2460 (1991).
 41. L. Wu, L. Shi, S. Zhou, J. Zhao, X. Miao and J. Guo, 'Direct Growth of CoFe_2 Alloy Strongly Coupling and Oxygen-vacancy-rich CoFe_2O_4 Porous Hollow Nanofibers: an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction', *Energy Technol.*, **6**, 2350-2357 (2018).
 42. C. Zhang, Sa. Bhoyate, C. Zhao, P. K. Kahol, N. Kostoglou, C. Mitterer, S. J. Hinder, M. A. Baker, G. Constantinides, K. Polychronopoulou, C. Rebholz and R. K. Gupta, 'Electrodeposited Nanostructured CoFe_2O_4 for Overall Water Splitting and Supercapacitor Applications', *Catalysts*, **9**, 176 (2019).
 43. K. Liu, C. Zhang, Y. Sun, G. Zhang, X. Shen, F. Zou, H. Zhang, Z. Wu, E. C. Wegener, C. J. Taubert, J. T. Miller, Z. Peng, and Y. Zhu, 'High-Performance Transition Metal Phosphide Alloy Catalyst for Oxygen Evolution Reaction', *ACS Nano*, **12**, 158-167 (2018).
 44. C. Mahala, M. D. Sharma, and M. Basu, '2D Nanostructures of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : Efficient Oxygen Evolution Catalyst', *Electrochim. Acta*, **273**, 462-473 (2018).
 45. J. S. Sagu, D. Mehta, and K. G. U. Wijayantha, 'Electrocatalytic activity of CoFe_2O_4 thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media', *Electrochem. Commun.*, **87**, 1-4 (2018).
 46. S. Sun, H. Li and Z. J. Xu, 'Impact of Surface Area in Evaluation of Catalyst Activity', *Joule*, **2**, 1019-1027 (2018).
 47. T. Shinagawa, Angel T. G. Esparza and K. Takanabe, 'Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion', *Sci. Rep.*, **5**, 13801 (2015).
 48. N. D. Leonard, S. Wagner, F. Luo, J. Steinberg, Wen Ju, N. Weidler, H. Wang, U. I. Kramm and P. Strasser, 'Deconvolution of Utilization, Site Density, and Turnover Frequency of Fe-Nitrogen-Carbon Oxygen Reduction Reaction Catalysts Prepared with Secondary N-Precursors', *ACS Catal.*, **8**, 1640-1647 (2018).
 49. R. Beugré, A. Dorval, L. L. Lavallée, M. Jafari, J. C. Byers, 'Local electrochemistry of nickel (oxy)hydroxide material gradients prepared using bipolar electrodeposition', *Electrochim. Acta*, **319**, 331-338 (2019).