

수전해용 Ir/TiO₂ 산소 발생 촉매의 제조 및 성능 평가

송민아 · 정혜영 · 이해지 · 최윤기 · 문상봉[†]
엘켄텍

Synthesis and Evaluation of Ir/TiO₂ OER catalyst for PEM water electrolysis

MINAH SONG, HYEYOUNG JUNG, HAEJI LEE, YUNKI CHOI, SANGBONG MOON[†]
¹Elchemtech Co.,Ltd Gasan-dong 426-5, Geumchun-gu, Seoul, 08505, Korea

Abstract >> In this research, the Ir supported TiO₂ (P25) catalyst was prepared by precipitation method for oxygen evolution reaction. The Ir/TiO₂ catalyst was synthesised by reduction reaction using reducing agent. Physicochemical characterizations of synthesized Ir/TiO₂ catalyst was studied by means of SEM, EDS mapping, TEM and XRD. The Electrochemical characterizations were tested by using the technique of CV and LSV by RDE and Potentiostat. Physicochemical properties were characterized with XRD where Iridium metal morphology and Ir(111) and Ir(222) peaks were founded. Ir0.2Ru0.8O₂ exhibited higher OER activity than Ir0.5Ru0.5O₂ followed by Ir/TiO₂ and IrO₂.
Key words : Oxygen evolution reaction(산소 발생 반응), Water electrolysis(수전해), Catalyst(촉매), Precipitance (침전법), TiO₂ catalyst support(TiO₂ 담체)

1. 서 론

근 유럽 및 미국 등에서는 신재생에너지에 대한 수요가 급증하고 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 태양광, 풍력, 조력 등의 신재생에너지에 연계하여 잉여 전기 에너지는 수전해 스택에서 이용하여 수소를 생산하고, 생산한 수소를 저장한 후 이를 연료전지에 공급, 에너지를 필요시에 사용하는 기술이 새로운 에너지 저장 형태로 연구 개발이 진행 중이다¹⁾. RFC (Regenerative fuel cell) 기술이 이에 대한 대안으로 대두되고 있으나, 이 기술은 수전해 스택과 연료전지 스택을 각기 배치하여 구현하게 하

로 시스템 요소가 많아지고 이에 따른 구동 포인트 등이 증가하는 단점이 있다²⁾. 이러한 단점을 극복하기 위해서 수전해 스택과 연료전지를 일체화시킨 URFC (Unitized regeneratice fuel cell) 기술 개발에 대한 수요가 늘고 있다. URFC는 하나의 시스템에서 잉여 전기 활용 및 생산이 가능하며, 기존 태양광, 풍력 등의 발전 설비와 연계하여 사용할 수 있다는 점에서 고립지역이나 독립형 발전 시스템이 요구되는 곳에서 활용가치가 높은 기술이다²⁾.

다양한 수소 생산 방법 중 수전해 기술에는 알칼리, 고체산화물, 고분자 전해질 막 수전해로 크게 나뉜다. 이 중 고분자 전해질 막 수전해(이하 PEMWE) 기술은 부식성 용액을 사용하지 않기 때문에 생산된 가스의 혼합이 없고, 물만이 유일한 순환액이기 때문에 부식 등의 문제가 없다. PEMWE에서 중요한 구성요소

[†]Corresponding author : sbmoon@elchemtech.com
Received : 2016.7.28 in revised form : 2016.10.17 Accepted : 2016.10.30
Copyright © 2016 KHNES

중에 하나는 막-전극접합체(Membrane electrode assembly, 이하 MEA)로 이 중 수소 및 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER) 촉매의 개발이 필수적이다. 특히 수전해 반응에서 산소 과전압으로 인한 효율 저하 영향이 커서 산소 발생 반응의 과전압 저하에 관한 촉매 연구가 다양하게 이루어지고 있다³⁾.

대표적인 OER 촉매로 IrO₂ 및 RuO₂ 등이 보고되어 왔으며, 이들은 수전해의 OER에서 높은 활성을 보여준다. 그러나 이들은 고가의 귀금속 촉매에 해당하며 Ru의 경우 활성은 Ir에 비하여 우수하나 높은 포텐셜에서 산화되어 물에 용해되는 RuO₄가 형성되어 내구성 감소로 이어진다⁴⁾.

고가의 귀금속의 사용량 감소를 위한 방안으로 상대적으로 가격이 저렴한 metal oxide (SiO₂, TiO₂ 등) 소재들을 support로써 이용한 연구는 다양하다. 이들 support 물질들은 산화반응에 있어서 촉매의 활성 및 안정성을 증가시키며, Roderlck E. Fuentes et al은 TiO₂를 담체로 활용하여 성능향상을 확인하였다⁵⁾.

본 연구에서는 이러한 한계점을 극복하기 위해 TiO₂ 담체 위에 OER 활성이 우수한 Ir 촉매를 침전법을 이용하여 코팅한 후, 귀금속 촉매 사용량이 저감되면서 OER에서의 내구성이 낮은 Ru를 포함하지 않은 Ir/TiO₂을 산소발생 촉매에 적용하기 위한 합성 방법과 그 성능에 대해서 검토하고자 한다.

2. 실 험

2.1 Ir (OH)_x colloid solution 제조

Colloid Ir(OH)_x solution을 제조하기 위하여 Frederic Berkermann의 method를 적용하였다.

1 mmol의 IrCl₃ · nH₂O 수용액을 제조한 후 7~8 배 이상의 KOH를 투여한다. 상온에서 약 24~48 h 동안 교반하여 blue-violet색상을 띠는 Ir(OH)_x solution을 제조하였다⁶⁾.

2.2 Ir/TiO₂ 촉매 합성

Ir/TiO₂ 촉매를 제조하기 위하여 환원반응에 의한 침전 반응을 진행하였다.

TiO₂ (P25)와 Ir(OH)_x를 1:5의 비율로 섞어준 후 증류수로 용액의 농도를 0.03 mol/L로 맞춰준다. 용액내 TiO₂ 입자를 분산시키기 위하여 초음파 처리 약 10 min 진행한 후 교반을 약 30 min간 진행하였다. 이후 용액 내 Ir(OH)_x를 환원시키기 위하여 sodium borohydride (NaBH₄)를 Ir의 15배 투여해준다. 반응에 의하여 수소 가스 및 발열 현상이 일어나며, Black 입자의 형태로 침전이 일어난다.

약 3 h 정도 반응 후 3 회 증류수로 세척하며 필터한 후 80°C에서 밤샘 건조한다.

2.3 Adam법에 의한 IrRuO₂ 및 IrO₂ 촉매 합성

Ir/TiO₂ 촉매와의 OER 성능을 비교하기 위하여 Adam's fusion method에 의한 IrRuO₂ 및 IrO₂ 촉매 합성을 진행하였다.

RuCl₃ · H₂O 및 IrCl₃ · H₂O를 각각 8:2, 5:5, 0:10의 몰 비율로 NaNO₃ 20 g과 함께 상온에서 교반하며 100 mL의 증류수에 용해시킨다. 용해 후 약 80°C로 가열하여 증류수를 약 1/3까지 증발시킨 후 자재도가니로 옮긴다. 소결조건은 350°C까지 10°C/min의 속도로 올려 10 min간 처리하여 준 후에 490°C까지 5°C/min의 속도로 올려 30 min간 처리하여 준다.

소결이 완료되면 상온까지 식힌 후에 소결로에서 꺼내어 NaCl을 제거하기 위해 3 회 증류수로 세척한 후 80°C에서 밤샘 건조한다.

2.4 수전해용 애노드 촉매의 특성 분석

2.4.1 물리화학적 특성 분석

합성된 촉매의 형상 특성을 확인하기 위하여 Scanning Electron Microscopy (SEM, SU-70, Hitachi) 및 Energy

Dispersive Spectro scope (EDS mapping, Energy X-MaxN, Horiba) 분석을 진행하였으며, Ir/TiO₂ 촉매의 경우 Ir 및 TiO₂의 형태를 확인하기 위하여 Transmission electron microscopy (TEM, JEM-2010)에 의하여 분석되었다.

촉매의 결정성 분석을 위하여 X-ray Diffraction (XRD, PANalytical, X'pert-Pro)을 진행하였다. 분석 조건으로는 Target은 CuKα (1.54060 Å), step size는 0.03 degree로 진행되었다.

2.4.2 전기화학적 특성 분석

합성된 촉매의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 potentiostat 및 RDE(Rotating disk electrode)를 이용하여 LSV (Linear sweep voltametry) 및 CV (Cyclic voltametry)를 분석하였다.

RDE 전극을 제작하기 위하여 합성된 촉매를 IPA, distilled water 및 Nafion ionomer 혼합 용액 5 mL에 10 mg을 분산시킨다. 준비된 촉매잉크 용액을 RDE

에 10 μl 떨어뜨린 후(0.2376 cm²) N₂ gas를 흘려주어 20 min간 건조시킨다.

0.1M의 HClO₄ 전해질 용액은 질소 퍼지하여 준비하고, 기준 전극은 saturated calomel electrode (SCE), 지시 전극은 glassy carbon을 사용하였다. 3전극 분석 시스템이 준비되면 1,000 rpm으로 회전하여 1 V~1.4 V, scan rate : 5 mV/s, 으로 LSV를 평가한다.

CV를 평가하기 위하여 LSV 측정조건과 동일한 조건으로 준비한 후, 50 mV/s의 조건으로 -0.3~1.3V (SCE), 50 cycle 진행 후 5 mV/s의 조건으로 3 cycle 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 물리화학적 특성 분석

Fig. 1은 합성된 촉매의 SEM 결과이다.

(a)~(b)는 Adam법으로 합성된 IrO₂ 촉매이며 (c)~

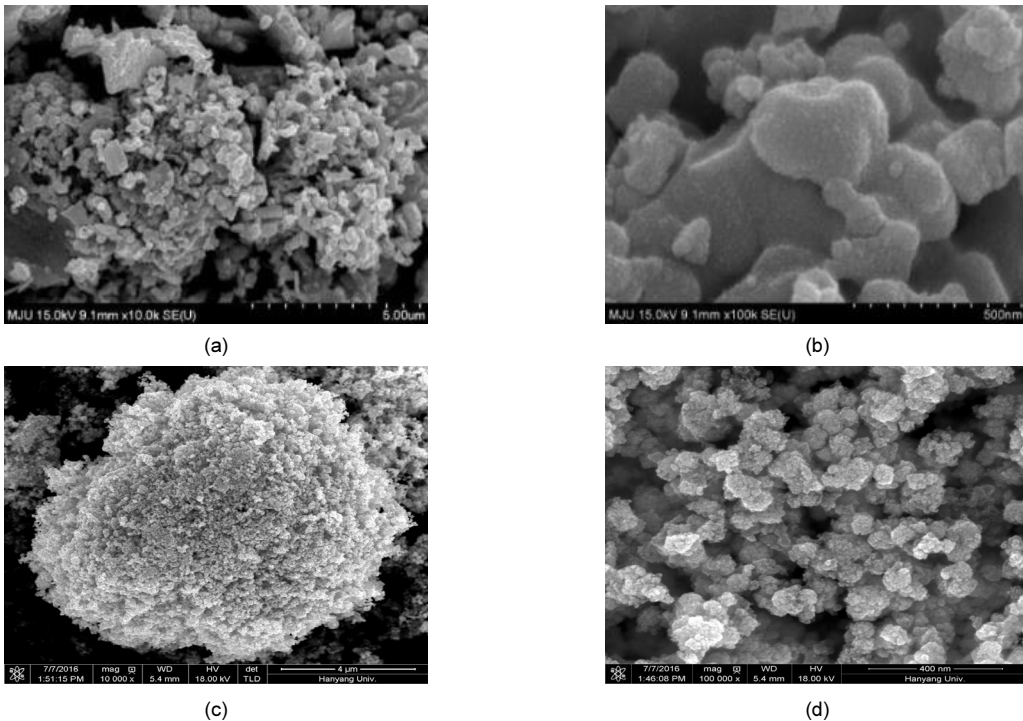


Fig. 1 SEM images of (a-b) IrO₂(Adam's method) x10k and x100k, (b) Ir/TiO₂(reduction method) x10k and x100k

(d)는 환원법에 의해 제조된 Ir/TiO₂이다. IrO₂와는 다르게 Ir/TiO₂는 하나의 구형에 다시 작은 입자들이 붙어있는 형상의 촉매가 확인되었다. 또한 IrO₂의 경우 상대적으로 Ir/TiO₂에 비해 입자 size가 더 크게 관찰되었으며, 보다 더 뭉쳐져있는 양상을 보이고 있다.

Fig. 2은 합성된 Ir/TiO₂의 EDS mapping 결과이다. Ir/TiO₂ 촉매에서 Ir이 TiO₂위에 로딩되었는지 확인하기 위하여, 입자 표면의 EDS를 분석하여 표면의 Ir과 Ti의 조성을 확인하였다. 또한 상대적인 비교를 위하여 환원제의 투입 조건을 달리한 Ir/TiO₂와

비교 분석하였다. Fig. 2(a)는 동일한 Ir 및 Ti 비율 조건으로 하여 환원제 투입이 1/10로 분할되어 10 min마다 투입하여 제조된 촉매이며, (b)는 환원제를 일괄 투입한 촉매이다. (a) 촉매의 경우 (b) 촉매에 비하여 상대적으로 입자 표면에서 Ti 비율이 약 2.5 배 정도 높게 측정되었다.

Ir 및 Ti의 형상을 확실하게 확인하기 위하여 TEM 분석을 진행하였다. Fig. 3은 합성된 IrO₂(a)와 Ir/TiO₂(b)의 TEM 결과이다. IrO₂는 작은 입자들이 뭉쳐져 50~200 nm의 다양한 형상이 확인되었다. Ir/TiO₂는 TiO₂를 Ir 입자들이 둘러싼 형상이 확인

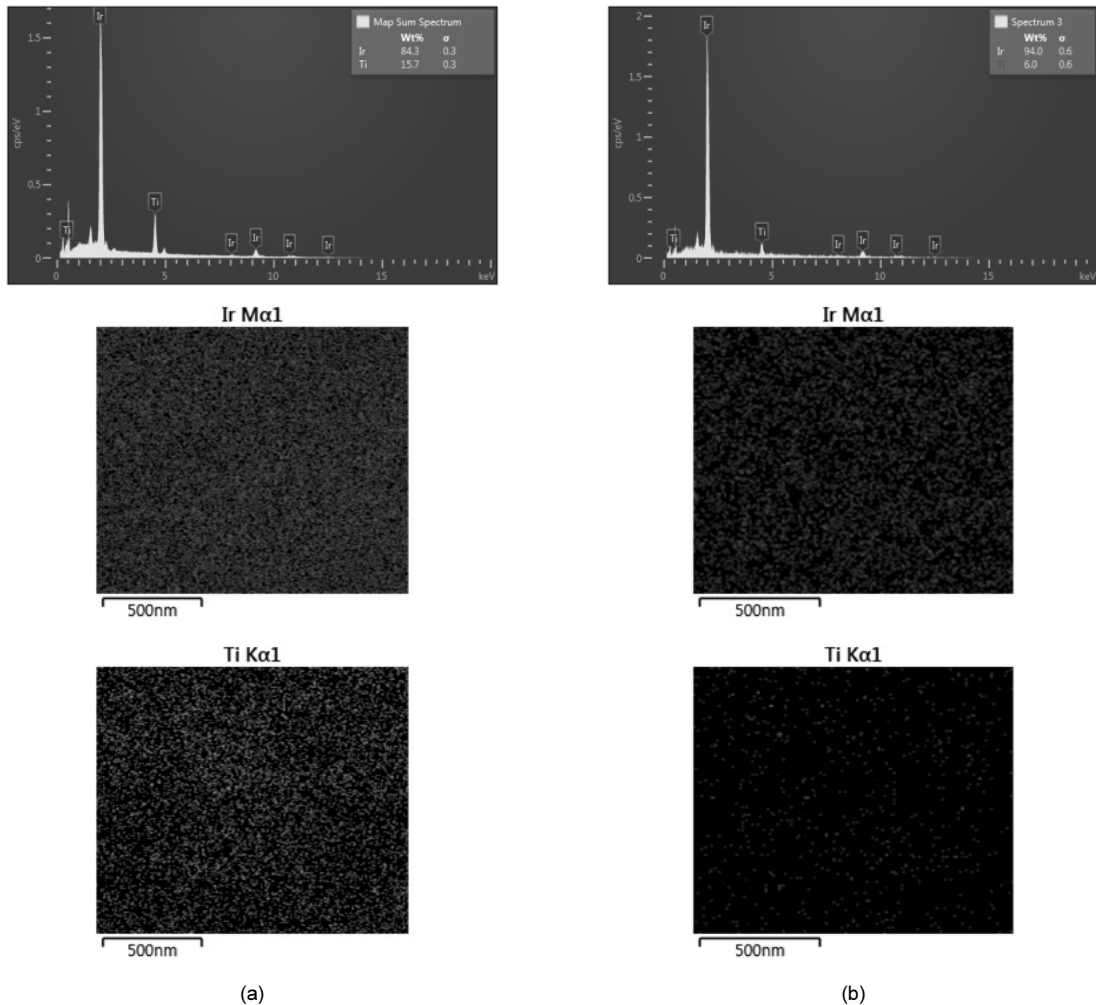


Fig. 2 EDS mapping result of Ir/TiO₂ catalyst : (a)pouring reduction agent at once (b) pouring reduction agent every 5 min

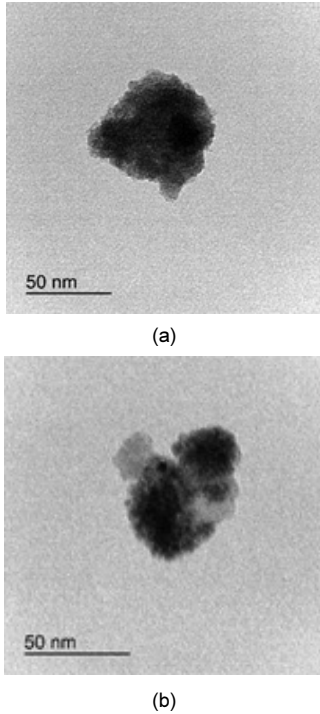


Fig. 3 TEM Image of (a) Ir and (b) Ir/TiO₂ catalyst

되었으나, 완벽하게 감싼 형태는 아니었다.

Fig. 4는 합성된 Ir/TiO₂의 XRD 결과이다. 분석 결과 Ir(111) 및 Ir(222)에 대한 peak가 확인되었으며, 이는 Songsak Klamklang et al.⁷⁾ 및 Roberto Varas et al.⁸⁾의 Ir XRD 결과와 일치한다. 이들에 따르면 Ir metal의 경우 40° 부근에서 peak가 확인되며, 상대적으로 IrO₂의 경우 해당 위치에서 peak가 발견되지 않는다. 또한 25° 부근에서 TiO₂ anatase peak(101)가 확인되었다. 이는 K.Joseph Antony Raj et. al.⁹⁾의 P25 XRD 결과와 일치한다. XRD data를 통하여 환원반응에 의해 결정성을 가진 Ir 금속이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 전기화학적 특성 분석

Fig. 5는 합성된 촉매의 LSV 및 CV 결과이다. Adam 법에 의해 합성된 조성별 IrRuO₂ 및 IrO₂와 Ir/TiO₂

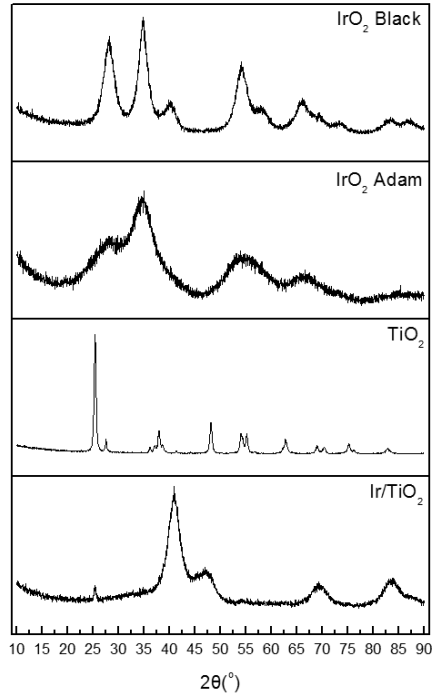


Fig. 4 XRD patterns of IrO₂, TiO₂ and Ir/TiO₂ sample

의 LSV는(Fig. 5(a)) RDE 및 potentiostat를 이용하여 측정되었다. 측정결과 OER 활성 전압은 Ir_{0.2}Ru_{0.8}O₂ > Ir_{0.5}Ru_{0.5}O₂ ≥ Ir/TiO₂ > IrO₂ 순으로 확인되었으며, IrO₂보다 Ir/TiO₂가 OER 성능이 증가된 것을 확인하였다. 또한 Ir_{0.5}Ru_{0.5}O₂와 전압값이 크게 차이 나지 않았다. 이는 Ir/TiO₂ 촉매에 의하여 OER 성능 효율 면에서 Ru를 제외하면서 이와 유사한 성능을 나타낼 수 있음을 나타낸다.

Adam법에 의해 합성된 조성별 IrRuO₂ 및 IrO₂와 Ir/TiO₂의 CV는 LSV와 일치하는 경향성을 나타내었다. 측정된 촉매 모두 수소 피크는 확인되지 않았으며, 전압범위 또한 LSV의 경향과 같이 적은 순대로 나타났다. Ir의 경우 활성 면적은 넓게 나왔으나, OER이 시작되는 전압 값이 높게 측정되었다.

이는 Roderick E. Fuentes et al.의 결과와 일치하며, SEM 분석 결과와 연결된다. Roderick E. Fuentes et al.에 따르면 Ir-Ru를 TiO₂에 담지시켰을 때와

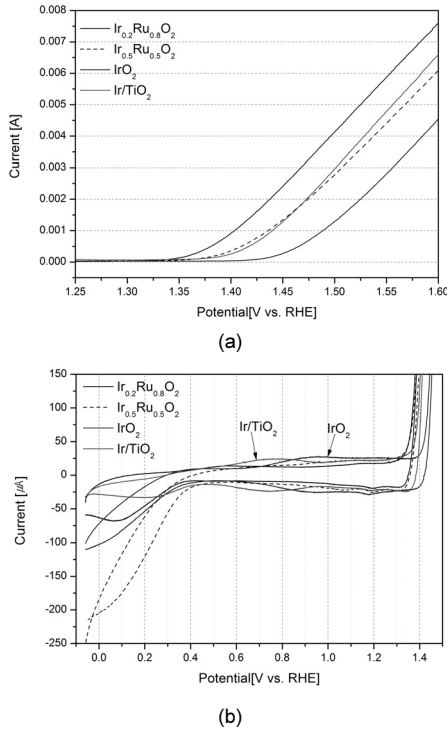


Fig. 5 Electrochemical analysis of as-made catalyst (a) Linear sweep voltammetry (b) Cyclic voltammetry graph

Ir-Ru 촉매를 TEM으로 비교 분석한 결과 상대적으로 TiO₂에 담지된 Ir-Ru이 보다 nanoparticle로서 고르게 분포하고 있으며, Ir-Ru 촉매의 경우 응집된 상태로 있음을 확인하였다. 이는 위의 Fig. 1에서도 같은 배율로 보았을 때 입자들의 분포 역시 Roderick E. Fuentes et al.과 비슷한 양상을 보이고 있으며, 이에 따라 Ir/TiO₂의 활성 표면적이 증가하여 성능의 향상으로 이어진 것으로 고려된다⁵⁾.

4. 결 론

기존의 Adam법으로 합성된 IrRuO₂의 Ru 함량을 낮추면서, IrO₂ 보다 좋은 성능의 촉매를 합성하기 위하여 TiO₂를 담체로 하여 Ir을 합성하였다. 우선 Ir(OH)_x colloid의 환원반응을 확인하였으며, SEM, EDS 및 TEM에 의하여 TiO₂에 Ir 입자들이 덮이는

것을 확인하였다. 또한 XRD에 의하여 Ir의 환원반응이 진행되었음을 확인하였다.

OER의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 RDE를 활용한 CV 및 LSV를 측정하였고, 측정결과 Ir_{0.2}Ru_{0.8}O₂ > Ir_{0.5}Ru_{0.5}O₂ ≥ Ir/TiO₂ > IrO₂ 순으로 성능이 확인되었다.

SEM 분석 결과 Ir/TiO₂의 경우 상대적으로 IrO₂에 비해 촉매 입자의 응집이 덜 진행되었으며, 이는 반응 표면적 증가로 이어져 Ir/TiO₂ 촉매의 성능이 IrO₂보다 향상된 것으로 예상된다.

결과적으로 Ir/TiO₂ 합성으로 Ru의 양을 줄이면서 성능은 Ir_{0.5}Ru_{0.5}O₂와 유사한 산소 발생 촉매전극 재료로 활용될 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(20153010041750).

References

1. Papageorgopoulos, D. DOE fuel cell technology program overview and introduction to the 2010 Fuel Cell Pre-Solicitation Workshop. 2010.
2. F. Mitlitsky, B. Myers, A. H. Weisberg, T. M. Molter, and W. F. Smith, Portable Fuel Cells Conference, Lucerne, Switzerland, June 21-24, 1999.
3. Dmitri Bessarabov, Haijiang Wang, Hui Li, Nana Zhao, PEM electrolysis for Hydrogen Production ; Principles and Applications.
4. Egil Rastan (October 2001), Electro-catalysis in Water Electrolysis with Solid Polymer Electrolyte.
5. Roderick E. Fuentes, Jake Farrell and John W. Weidner, Electrochemical and Solid-State Letters, 14(3) E5-E7(2011).
6. Frederic Berkemann and Hattingen (2010) Preparation and Application of Aqueous Iridium Oxide Colloids.

7. Songsak Klamklang, Hugues vergnes, François Senocq, Kejvalee Pruksathorn, Patrick Duverneuil, Somsak Damronglerd, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 40(5) 997-1004.
8. Roberto Vargas, Takashi Goto, Wei Zhang, and Toshio Hirai, Appl. Phys. Lett. Vol. 65(9) 29 August 1994 1094-1096.
9. K joseph Antony Raj and B Viswanathan Indian Journal of Chemistry Vol.48A, October 2009 1378-1382.