

# 전기화학적 산소발생 촉매분야 최신 연구동향



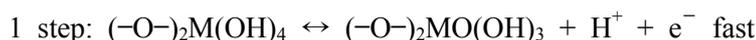
한국과학기술연구원 유성종

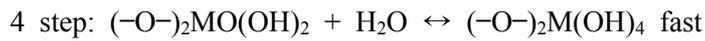
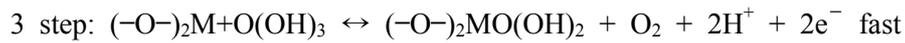
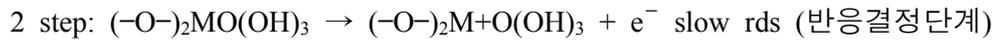
산소 발생은 화학적 반응을 통한 산소분자의 발생 process를 말한다. 산소 발생의 메커니즘은 oxygenic photosynthesis를 통한 물의 산화반응과 물 분해 (water split reaction)를 통한 산소발생과 oxides 와 oxoacid로 부터 전기화학적 산소발생을 포함한다.

본 report에서는 전기화학적 메커니즘을 이용한 산소발생에 대해서 알아보겠다. 산소 발생은 oxide surface에서 자연적으로 일어난다. 왜냐하면 이것들은 이미 전극 반응의 중간체를 포함하고 있으며, oxides들은 어떤 방법이든 O<sub>2</sub> gas formation의 precursors로서 bare metal 전극에서 anodically 형성된다. 산소발생은 민감하게 요구되는 반응이 있으며, 전기화학촉매의 구조 및 특성에 매우 sensitive하다. 그 예로 아주 severe 전기화학적 condition하에서 산소 발생이 일어나기 때문에, 산소발생은 촉매 활성뿐만 아니라, 촉매 안정성도 요구된다. 그리하여, RuO<sub>2</sub>나 IrO<sub>2</sub>는 산성 용액에서 근본적으로 안정하며, spinels과 perovskites는 알칼리 용액에서 적당하다. 그에 대한 요약은 Table 1에서 설명하였다.

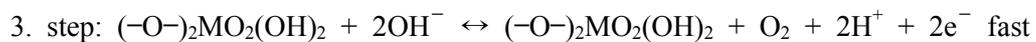
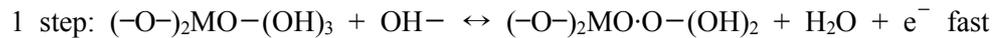
일반적인 rule에서 Cl<sub>2</sub> 발생에 활성이 높은 촉매는 산소 발생에 도 활성이 높다. 그러나 Tafel slope의 spectrum은 산소발생용 촉매의 경우 좀더 wide하며, 30 ~ 120 mV 범위를 갖는다. Tafel slope은 다음과 같이 설명할 수 있다. 전기화학반응이 일어나는데 추가적으로 필요한 potential을 overpotential이라고 하며, 이것은 Tafel 방정식( $\Delta V = A \times \ln(\frac{i}{i_0})$ ; V = overpotential, A = Tafel slope, i = current density, i<sub>0</sub> = exchange current density)과 관련이 있고, 이 방정식에서 유도된 기울기 값을 Tafel slope이라한다. 즉, Tafel slope가 낮을수록 적은 overpotential이 요구되고, 이는 촉매가 높은 활성을 나타낸다고 rough하게 알 수 있다. SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, PtO<sub>2</sub>와 같은 몇몇 oxides는 산소발생에 활성이 없으며, O<sub>3</sub> formation과 같은 alternative 반응에 이용되기도 한다. 가장 일반적인 Tafel slope은 약 40 mV이며 몇몇 특별한 경우에는 60 mV를 갖는다. 위 Tafel slopes은 4 단계의 일반적인 메커니즘으로 설명되어질 수 있고, 최근까지 받아들여지고 있으며, 그에 대한 반응은 다음과 같다.

## 산성 용액에서:





### 알칼리 용액에서



이것은 pH solution의 변화에 대한 oxide surface 전형적인 response로서 이해되어진다. Reaction rate와 voltammetric charge에서 관찰되어진 이런 linear dependence는 inner surface에 (Figure 1) block되지 않는다는 것을 말한다. 사실, reacting species는 solvent의 molecule이고 diffusion path에 제한되지 않는다.

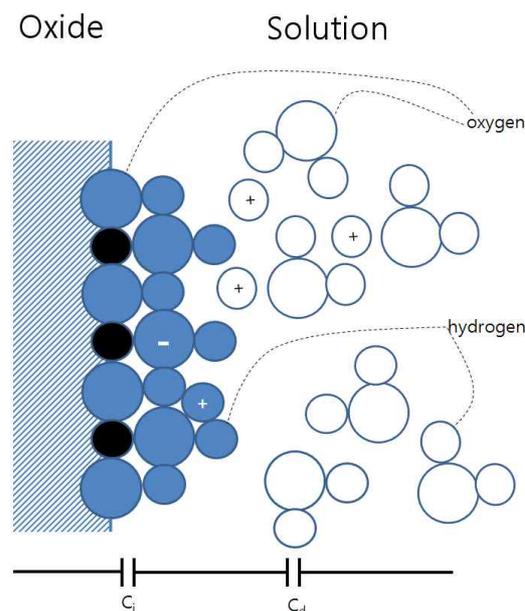


Figure 1. Sketch of an oxide-aqueous solution interface showing water molecules, metal ions, and protons.

산소발생의 요구되어지는 특징은 다음 몇가지 예를 들어 설명할 수 있다. RuO<sub>2</sub> 전극에서 Tafel slope은 전극 표면의 증가로 인해 60 mV ~ 30 mV까지 변할 수 있다. 그러므로 RuO<sub>2</sub> catalysts는 particle size가 감소함에 따라 전극 표면적의 증가로 인하여 훨씬 더 활성이 증가하는 것을 최근 결과에서 밝혀졌다. 또한 산소발생은 single crystal의 (011) surface에서 polycrystalline RuO<sub>2</sub>보다 더 높은 활성을 나타내었다. IrO<sub>2</sub>+RuO<sub>2</sub> 혼합 산화물의 조성에 따라 Tafel slope의 값이 변함을 관찰하였으며, Tafel slope은 RuO<sub>2</sub>의 40 mV에서부터 IrO<sub>2</sub> 60 mV까지 monotonically 하게 변화하였다. 그러나 이런 transition이 발생하는 원인은 두 component의 synergetic effect 상호 작용 정도 따라 달라짐을 이 report에서는 증명하였다.

다양한 oxides들의 산소발생 활성의 차이는 각 산화물 전극 표면의 redox potential을 기본으로 한 개념으로 이해할 수 있다. 이것은 Rasiyah와 Tseung가 처음으로 연구하였으며, 그들은 oxide 전극 표면에서 산소발생의 potential과 전극 표면의 산화에 대한 redox transition의 potential과 linear한 관계가 있음을 증명하였다. 이와 같은 개념은 Krishtalik과 Arikado가 발전을 시켰다. 다시 말해 현재의 연구자들은 산화물 표면에서 metal-oxide bond strength와 촉매활성과의 관계에 주목하고 있다. 낮은 valency state에서 높은 valency state까지 oxide transition의 enthalpy와 overpotential 사이의 plot은 전형적으로 volcano curves를 나타내고, 이것은 전기화학촉매반응과 일반 촉매반응의 많은 분야에서 널리 알려진 것과 유사하다고 할 수 있다. 지금까지 본 결과와 같이 전기화학적으로 산소 발생 촉매는 값 비싼 noble metal 촉매에서 저가인 transition metal oxide catalysts (전이 산화물 촉매)로 연구 분야가 전환되고 있으며, 수소발생과 함께 산소발생은 연료전지 fuel gas로 상업적으로 중요한 기술이다. 하지만, 지금까지도 산화물 촉매에서 정확한 메커니즘을 확인한 연구결과가 극히 드물며, noble metal과 같은 높은 활성을 나타내는 산화물 촉매는 찾아보기 힘들다. 산소 발생 촉매의 원천 기술 개발을 선점하기 위한 기초 연구부터 상업화를 위한 응용 연구는 아직까지 Blue Ocean이라 할 수 있겠다.

Table 1. Recent studies of O<sub>2</sub> evolution on oxide electrodes

Electrode	Subject	Environment	References
Ni/LaSrCoO <sub>3</sub>	Effect of Ni, Fe, Cu, Cr substitutions for Co	Base	1
Co <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub>	Effect of composition	Base	2
IrO <sub>2</sub> /MnO <sub>2</sub>	In seawater	Base	3
Fe-doped NiO <sub>x</sub>	Effect doping	Base	4
Ni/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Effect of preparation procedure	Base	5
PdO <sub>x</sub>	Effect of preparation procedure	Acid	6
RuO <sub>2</sub>	Effect of PTFE modification	Acid	7

$\text{RuO}_2 + \text{IrO}_2$	Effect catalyst bonding on Nafion	Acid	8
$\text{IrO}_2 + \text{RuO}_2 + \text{SnO}_2$	Statistical strategy effect composition	Acid	9
$\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{PdO}_x$	Composition effect	Acid	10
$\text{IrO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$	Influence of composition and temperature of preparation	Acid	11
$\text{Ni/LaNiO}_3$	Influence of preparation condition	Base	12
$\text{MnO}_2 + \text{PdO}_x$	Effect of Pd doping	Acid	13
$\text{SnO}_2 + \text{CuCo}_2\text{O}_4$	Kinetics and mechanism alkaline solution	Base	14
$\text{Co/Co}_3\text{O}_4$	Electrochemically generated oxide	Base	15
$\text{RuO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2$	Mixture design approach	Acid	16
$\text{Ni/NiCo}_2\text{O}_4$	Sol-gel route		17
$\text{Pt/Ni/CuCo}_2\text{O}_4$	Effect loading, precursor solution concentration	Base	18
$\text{RuO}_2$	Anomalous effects at low-T	Acid	19
$\text{IrO}_2$	Surface modification by ion implantation	Acid	20
$\text{NiO}_x$	Reactively sputtered on different substrate	Base	21
$\text{Ni/Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	Low-T synthesis	Base	22
$\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{PtO}_x$	Impedance, SEM, EDX, CV	Acid	23
$\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{CeO}_2$	Effect Ce/Ti ratio	Acid	23

## Reference

1. S. K. Tiwari, et al., J. Electrochem. Soc. 143:1505-1510, 1996.
2. C.-C. Hu, et al., Mater. Chem. Phys. 48:246-254, 1997.
3. K. Izumiya, et al., J. Appl. Electrochem. 27:1362-1368, 1997.
4. E. L. Miller, et al., J. Electrochem. Soc. 144:3072-3077, 1997.
5. S. P. Singsh, et al., Int. J. Hydrogen Energy 21:171-178, 1996.
6. C.-C. Hu, et al., Electrochim Acta 41:1505-1512, 1996.
7. D. T. Shieh, et al., J Electroanal. Chem. 391:77-91, 1995.
8. A. Hammett, et al., J. Appl. Electrochem. 21:982-985, 1991.
9. S.-M. Lin, et al., J. Electrochem. Soc. 140:2265-2272, 1993.
10. T.-C. Wen, et al., J. Chim I Ch E 23:389-398, 1992.
11. S. Kulandaisamy, et al., Mater. Chem. Phys. 35:176-180, 1993.
12. S. P. Singh, Int. J. Hydrogen Energy 20:203-210, 1995.
13. V. S. Sorokendya, Elektrokimiya 27:1133-1139, 1991.
14. S. Jin, et al., Electrochim Acta 41:827-834, 1996.

15. E. Potvin, et al., *J. Appl. Electrochem.* 25:462-471, 1995.
16. S.-M. Lin, et al., *J. Appl. Electrochem.* 23:487-494, 1993.
17. S. K. Tiwari, et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 20:9-15, 1995.
18. B. Marsan, et al., *J. Electrochem. Soc.* 139:1889-1896, 1992.
19. N. Alonso, et al., *J. Phys, Chem.* 97:7381-7384, 1993.
20. L. N. Kulikova, et al., *Elektrokimiya* 32:749-753, 1996.
21. E. L. Miller, et al., *J. Electrochem. Soc.* 144:1995-2003, 1997.
22. N. K. Singh, et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92:2397-2400, 1996.
23. L. A. Da Silva, et al., *Electrochim Acta* 41:1279-1285, 1996.