

고분자 전해질막 수전해의 산화 전극용 귀금속 촉매의 연구 동향

부종찬^{1†} · 정원석^{1,2*†} · 임다빈¹ · 심유진¹ · 조현석³

¹한경국립대학교 식품생명화학공학부

²한경국립대학교 화학기술연구소

³한국에너지기술연구원 수소연구단

(2022년 10월 24일 접수 : 2022년 11월 9일 수정 : 2022년 11월 18일 채택)

Research Trend on Precious Metal-Based Catalysts for the Anode in Polymer Electrolyte Membrane Water Splitting

Jong Chan Bu^{1†}, Won Suk Jung^{1,2*†}, Da Bin Lim¹, Yu-Jin Shim¹, and Hyun-Seok Cho³

¹School of Food Biotechnology and Chemical Engineering,
Hankyong National University, Anseong-si 17579, Republic of Korea

²Research Center of Chemical Technology, Hankyong National University, Anseong-si 17579, Republic of Korea

³Hydrogen Research Department, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro,
Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

(Received October 24, 2022 : Revised November 9, 2022 : Accepted November 18, 2022)

초 록

전세계의 기후 온난화로 인해 탄소 중립 사회의 중요성이 대두되고 있다. 이를 위해 화석연료를 대체할 새로운 에너지 자원으로 수소에 대한 관심이 커지고 있다. 친환경적이며 풍부하게 존재하는 물의 전기분해를 통한 수소 생산은 매우 중요한 분야이다. 하지만 전기분해의 산소 발생 반응의 경우 매우 높은 과전압과 고가의 귀금속 촉매의 사용이 상용화에 걸림돌로 작용하고 있다. 이에 본 총설에서 최근 5년동안 발표된 고분자 전해질막 수전해 시스템의 산소 발생 반응에 쓰이는 귀금속 촉매의 연구 동향에 대해 요약 및 정리하였다. 가장 널리 사용되는 귀금속 촉매로는 Ir과 Ru 기반의 촉매들이다. 이들은 높은 안정성과 성능 때문에 수전해 촉매로 연구되었다. 하지만 높은 가격으로 인해 성능 향상이 우선 과제이며 이를 위해 지지체와의 상호작용, 합금 촉매, 다양한 후처리 공정 등을 적용하고 있다. 본 총설은 귀금속 촉매의 산소 발생 반응에 대한 활성과 내구성을 높이는 전략 수립에 도움이 될 것으로 예상된다.

Abstract : The carbon-neutrality induced by the global warming is important for the modern society. Hydrogen has been received the attention as a new energy source to replace the fossil fuels. Polymer electrolyte membrane fuel cells, which convert the chemical reaction energy of hydrogen into electric power directly, are a type of eco-friendly power for future vehicles. Due to the sluggish oxygen reduction reaction and costly Pt catalyst in the cathode, the research related to the replacement of Pt-based catalysts has been vitally carried out. In this case, however, the performance is significantly different from each other and a variety of factors have

[†]The author contributed equally to this study

*E-mail: jungw@hknu.ac.kr

existed. In this review paper, we rearrange and summarize relevant papers published within 5 years approximately. The selection of precursors, synthesis method, and co-catalyst are represented as a core factor, while the necessity of research for the further enhancement of activity may be raised. It can be anticipated to contribute to the replacement of precious metal catalysts in the various fields of study. The final objective of the future research is depicted in detail.

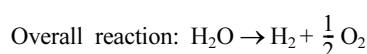
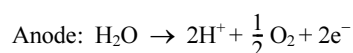
Keywords : Polymer electrolyte membrane water splitting, Oxygen evolution reaction, Precious metal catalysts, Activity

1. 서 론

지속적인 화석연료의 사용은 지구온난화를 가속시키고 지구 생태계를 위협하고 있다.¹⁾ 2015년에 195개국은 온실가스 감축하기 위해 파리기후변화협정을 채택하였다.²⁾ 화석연료의 대체 친환경 에너지원으로 수소가 큰 주목을 받고 있다. 수소는 지구상에 풍부하게 존재하는 물질이며 높은 에너지 밀도를 가지고 있다.^{4,5)} 또한, 수소는 에너지 변환의 용이함 등의 장점을 가지고 있다.

수소 생산은 Table 1에 나타난 것과 같이 다양한 방법으로 이루어진다. 현재 대부분의 수소 생산은 수증기 개질법을 사용하고 있다. 수증기 개질에 의한 수소 생산은 기존 화석연료를 사용하며 부산물로 일산화탄소 및 이산화탄소 등의 온실가스를 발생시켜 비친환경적 방법이다.¹⁾ 반면에, 수전해는 태양광 혹은 풍력 에너지와 같은 재생에너지로부터 전기를 공급받아 물을 수소와 산소로 분해하기 때문에 친환경적이며 대형화가 용이한 기술로 여겨진다.⁸⁾ 고분자 전해질막 수전해는 에너지 효율과 전류밀도, 생성되는 가스의 순도가 높다는 장점이 있다.

고분자 전해질막 수전해의 반응식은 아래와 같다.



고분자 전해질막 수전해의 anode에서는 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)이 일어나며, OER을 통해 물은 산소와 수소이온, 전자로 산화된다. 수소이온은 고분자 전해질막을 통해 cathode로 이동하여 전자와 반응하여 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)에 의해 수소로 환원된다.^{8,12)}

열역학적으로 수전해 반응은 표준상태에서 1.23 V 이상의 전압을 가한다.^{2,13)} 1 mol의 물을 분해하기 위해서는 237.1 kJ mol⁻¹의 전기에너지와 함께 48.7 kJ mol⁻¹의 추가적인 열이 필요하다. 이에 따라 계산된 전압을 열중립 전압이라 하며 그 값은 1.48 V이다. 열중립 전압에서 수전해 시스템은 이론적으로 100% 효율을 보인다. 또한, 4개의 전자가 관여하는 OER은 HER에 비해 매우 느린 반응속도를 보이기 때문에 높은 과전압이 필요하다.^{1,15)} 부식 문제로 인해 산성 환경에서 안정한 고가의 귀금속 계열 촉매(IrO₂, RuO₂)를 사용한다. 이는 시스템 가격의 상승을 일으킨다. 따라서 과전압을 낮추고, 활성을 높여 극소량의 촉매 사용 혹은 산성 조건에서 안정적인 값싼 전이금속을 활용한 고효율 OER 촉매 개발이 필수적이다.

Table 1. Various Hydrogen production methods along with their advantages, disadvantages efficiency and cost⁸⁻¹¹⁾

Hydrogen production Method	Advantages	Disadvantages	Efficiency	Cost (\$/kg)
Steam Reforming	Developed technology & Existing infrastructure.	Produced CO, CO ₂ Unstable supply.	74–85	2.27
Gasification	Abundant, cheap feedstock and neutral CO ₂	Fluctuating H ₂ yields because of feedstock impurities, seasonal availability, and formation of tar.	30–40	1.77–2.05
Thermolysis	Clean and sustainable, O ₂ byproduct, copious feedstock.	High capital costs, Elements toxicity, corrosion problems.	20–45	7.98–8.40
Photolysis	O ₂ as byproduct, abundant feedstock, No emissions.	Low efficiency, non-effective photocatalytic material, Requires sunlight.	0.06	8–10
Electrolysis	Established technology Zero emission Existing infrastructure O ₂ as byproduct.	Storage and Transportation problem.	60–80	10.30

Table 2. Electrocatalytic OER activities of Ir based catalyst

Catalyst	Electrolyte	Catalyst loading amount	Overpotential at specific current density	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Specific mass activity at specific potential	Electrochemical surface area	Reference
IrO ₂ @MTO-S	0.5 M H ₂ SO ₄	0.044 mg _{Ir} cm ⁻²	240 mV at 10 mA cm ⁻²	65	-	5.56 mF cm ⁻²	16)
IrO ₂ /C	0.5 M H ₂ SO ₄	0.12 mg _{Ir} cm ⁻²	380 mV at 10 mA cm ⁻²	93	-	2.81 mF cm ⁻²	16)
Ce-Ir-ox/Mn	0.1 M HClO ₄	0.2 mg cm ⁻² on Ti plate	-	52	275 A g _{Ir} ⁻¹ at 1.53 V vs. RHE	146.7 ± 18 m ² g _{Ir} ⁻¹	17)
IrO ₂ -TiO ₂ -245	0.1 M HClO ₄	100 µg cm ⁻²	-	42	70 A g _{Ir} ⁻¹ at 1.525 V vs. RHE	245 m ² g _{Ir} ⁻¹	18)
IrO ₂ -TiO ₂ -Umicore	0.1 M HClO ₄	100 µg cm ⁻²	-	44	44 A g _{Ir} ⁻¹ at 1.525 V vs. RHE	-	18)
IrO ₂ -150	0.1 M HClO ₄	100 µg cm ⁻²	-	52	14 A g _{Ir} ⁻¹ at 1.525 V vs. RHE	-	18)
Ir ₁ Co ₁	1 M HClO ₄	-	281 at 10 mA cm ⁻²	58.6	-	0.989 mF	19)
Ir ₁ Co ₂	1 M HClO ₄	-	312 mV at 10 mA cm ⁻²	76.2	-	0.754 mF	19)
Ir ₂ Co ₁	1 M HClO ₄	-	297 mV at 10 mA cm ⁻²	59.2	-	0.846 mF	19)
IrMoO _x -450	0.5 M H ₂ SO ₄	0.816 mg cm ⁻²	267 mV at 10 mA cm ⁻²	46.09	46.63 A g _{Ir} ⁻¹ at 1.53 V vs. RHE	85.62 mF cm ⁻²	20)
IrO _x	0.5 M H ₂ SO ₄	0.816 mg cm ⁻²	333 mV at 10 mA cm ⁻²	59.68	2.5 A g _{Ir} ⁻¹ at 1.53 V vs. RHE	7.18 mF cm ⁻²	20)
IrNi NCs	0.1 M HClO ₄	12.5 µg _{Ir} cm ⁻²	280 mV at 10 mA cm ⁻² (iR corr.)	-	1500 A g _{Ir} ⁻¹ at 1.52 V vs. RHE	-	21)
Ir nanospheres	0.5 M H ₂ SO ₄	0.2 mg cm ⁻²	266 mV at 10 mA cm ⁻²	58.7	-	6.81 mF cm ⁻²	22)
Ir/C	0.5 M H ₂ SO ₄	0.2 mg cm ⁻²	333 mV at 10 mA cm ⁻²	89.1	-	5.16 mF cm ⁻²	22)
Ir@N-G-750	0.5 M H ₂ SO ₄	-	303 mV at 10 mA cm ⁻²	50	2.42 A mg _{Ir} ⁻¹ at 1.607 V vs. RHE	-	23)

Table 3. Electrocatalytic OER activities of Ru based catalyst

Catalyst	Electrolyte	Catalyst loading amount	Overpotential at specific current density	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Specific mass activity at specific potential	Electrochemical surface area	Reference
Ru _{0.9} Pt _{0.1} O ₂ /C	0.05 M H ₂ SO ₄	24.6 µg _{metal} cm ⁻²	248 mV at 10 mA cm ⁻² (iR corr.)	-	-	-	24)
Ru _{0.9} Pt _{0.1} /C	0.05 M H ₂ SO ₄	24.6 µg _{metal} cm ⁻²	206 mV at 10 mA cm ⁻² (iR corr.)	-	-	-	24)
E-Ru/Fe ONAs/C	0.5 M H ₂ SO ₄	-	238 mV at 10 mA cm ⁻² (iR corr.)	44.8	-	14.3 mF cm ⁻²	25)
P-Ru/Fe ONAs/C	0.5 M H ₂ SO ₄	-	252 mV at 10 mA cm ⁻² (iR corr.)	46.3	-	10.9 mF cm ⁻²	25)
E-Ru/Fe ONAs/C	0.05 M H ₂ SO ₄	-	247 mV at 10 mA cm ⁻² (iR corr.)	56.8	-	-	25)
P-Ru/Fe ONAs/C	0.05 M H ₂ SO ₄	-	260 mV at 10 mA cm ⁻² (iR corr.)	57.2	-	-	25)
RuO ₂ /(Co,Mn) ₃ O ₄ /CC	0.5 M H ₂ SO ₄	-	270 mV at 10 mA cm ⁻² (iR corr.)	77	366.5 A g _{Ru} ⁻¹ at 1.53 V vs. RHE	14.54 mF cm ⁻²	26)
RuO ₂ /Co ₃ O ₄ /CC	0.5 M H ₂ SO ₄	-	384 mV at 10 mA cm ⁻² (iR corr.)	242.6	58.6 A g _{Ru} ⁻¹ at 1.53 V vs. RHE	5.05 mF cm ⁻²	26)
RuO ₂ /CC	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	83.4	5.3 A g _{Ru} ⁻¹ at 1.53 V vs. RHE	4.73 mF cm ⁻²	26)
RuO ₂ nanosheet	0.1 M HClO ₄	0.2 mg cm ⁻² on Ti plate	255 mV at 10 mA cm ⁻²	38	10 A g _{Ru} ⁻¹ at 1.425 V vs. RHE	0.00695 mF cm ⁻²	28)
Rutile RuO ₂	0.1 M HClO ₄	0.2 mg cm ⁻² on Ti plate	-	40	10 A g _{Ru} ⁻¹ at 1.543 V vs. RHE	0.00115 mF cm ⁻²	28)
RuPbO _x	0.5 M H ₂ SO ₄	0.32 mg cm ⁻²	191 mV at 10 mA cm ⁻² (iR corr.)	39	594 A g _{Ru} ⁻¹ at 1.5 V vs. RHE	13.4 m ² g _{Ru} ⁻¹	29)
Ni/RuO _x @C	0.5 M H ₂ SO ₄	350 µg cm ⁻²	211 at 10 mA cm ⁻²	46	-	11.8 mF cm ⁻²	30)
Ni/RuO _x	0.5 M H ₂ SO ₄	350 µg cm ⁻²	-	72	-	2.81 mF cm ⁻²	30)
S-RuFeO _x	0.1 M HClO ₄	10 µg _{Ru} cm ⁻²	187 at 10 mA cm ⁻² (iR corr.)	40	1.18 A mg _{Ru} ⁻¹ at 1.42 V vs. RHE	0.907 mF	31)
S-RuO ₂	0.1 M HClO ₄	10 µg _{Ru} cm ⁻²	232 at 10 mA cm ⁻² (iR corr.)	49	0.13 A mg _{Ru} ⁻¹ at 1.42 V vs. RHE	0.550 mF	31)

IrO_2 , RuO_2 와 같은 귀금속 산화물은 매우 효과적인 촉매 성능을 보여 OER 촉매로서 널리 사용한다.³²⁾ 그러나 귀금속의 비싼 가격과 회소성은 상용화에 한계를 보여주고 있다. 이를 극복하기 위해, 귀금속의 사용량을 줄이거나 값싸고 풍족한 전이금속을 이용한 고효율의 OER 촉매를 개발하는 것이 중요하다. 본 논문은 귀금속 촉매의 OER 성능 향상에 영향을 미치는 요인들에 대한 전반적인 이해와 연구 동향을 제공하기 위해 최근 5년 내외에 출판된 논문들을 정리하였다. 대표적인 귀금속 촉매인 Ir과 Ru 기반 촉매들의 OER 성능 향상과 내구성 향상에 대한 최신 개발 노력과 경향을 알아보았다.

2. 본 론

2.1. Ir 기반 촉매 개발

IrO_2 은 산성 전해질에서의 높은 안정성으로 인해 효과적인 고분자 전해질막 수전해 반응의 OER 촉매로 널리 알려져 있다. 그러나 값비싼 가격으로 인해 상용화 단계에서 한계를 보이므로, Ir의 사용량을 줄이고 OER에 대한 활성을 높일 수 있는 효과적인 방안이 제시되어야 한다.¹⁷⁾

많은 연구에서 지지체를 도입하였다. 예를 들어, Schmidt 그룹은 용융- NaNO_3 를 이용하여 Adams fusion 합성법으로 $245 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 비표면적을 갖는 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2\text{-245}$ 촉매를 합성하였다.¹⁸⁾ $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2\text{-245}$ 촉매는 주사투과전자현미경으로 분석한 결과에 따라 약 1-2 nm의 IrO_2 를 형성하였으며, 촉매 표면의 Ir 농도는 약 $43 \pm 1 \text{ mol}_M\%$ 으로서 이론 값인 $40 \text{ mol}_M\%$ 과 근사하여 Adams fusion 합성법에 의해 성공적으로 합성되었음을 나타냈다. 지지체로 사용된 TiO_2 는 IrO_2 를 균일하게 분산시켰다. TiO_2 를 지지체로 사용함으로써 Ir-O 결합을 감소시켜 Ir의 산화수를 $3+/4+ \ll 1$ 로 유도하였다. 높은 농도의 Ir^{4+} 는 anodic polarization에서 표면의 Ir 수산화물을 산화물로 전환시켜 안정성을 향상시킨다. 이와 같이, TiO_2 는 반응경로에 영향을 미치지 않지만, Ir의 산화도를 변화시켜 OER 활성을 향상시켰다. 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sarcosinate를 이용하여 합성한 다공성 SnO_2 (MTO-S)를 지지체로 사용한 연구도 있었다.¹⁶⁾ 결정성 rutile 상의 MTO-S는 $123 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 비표면적을 가졌으며 불규칙적인 배열의 작은 나노 사이즈의 구형 지지체이다. IrO_2 의 함량은 약 12 at%이며 5.52 nm 크기를 보였다. IrO_2/C 비해 $\text{IrO}_2/\text{MTO-S}$ 의 Ir 사용량이 약 65% 감소하였으나, MTO-S의 안정한 분산을 통해 IrO_2 의 활성점이 효율적으로 발달되었기 때문에 탄소를 지지체로 사용했을 때 보다 OER 성능이 향상되었

다. N-doped graphene sheets는 metallic Ir과 강한 상호작용을 유도하여 OER 활성을 향상시킨다.²³⁾ 지지체로 사용된 N-doped graphene sheets는 그래핀 산화물과 도파민의 산화중합을 통해 합성하였다. 일부 Ir 나노입자는 카본 매트릭스에 캡슐화되어 촉매의 안정성을 증가시켰고, pyridinic N은 적절한 edge/defect sites에서 금속 촉매와 결합할 수 있다. N 1s의 X선 광전자 분광 분석을 이용하여 Ir-N이 도핑된 질소의 63.5%를 차지한다는 사실로부터 Ir 원자가 대체로 pyridinic N과 결합함을 알 수 있었다. 또한, N 원자로부터 받은 전자가 Ir의 d-band 센터를 개선하여 활성점으로서 OER을 촉진했다.

탄소 지지체를 사용하여 계면활성제 사용 없이 약 1.5 nm의 Ir 기반 합금 촉매를 균일하게 합성하였을 때 높은 활성을 보였다. 계면활성제의 사용 없이 탄소와의 강한 상호작용으로 구연산과 벤질알코올을 사용하여 IrM (M = Ni, Co, Fe) nanoclusters (NCs)를 합성하였다.²¹⁾ 이러한 합금 촉매 중에 IrNi의 활성이 가장 높게 나타났으며, 탄소 지지체의 표면 결합은 IrNi NCs의 핵 성장점 역할을 했다. IrNi NCs는 10 mA cm^{-2} 에서 1.58 V의 포텐셜을 나타냈으며, 10 시간의 반응 후에도 다른 합금 촉매보다 높은 전류밀도를 유지했다. 예를 들면, Ir NCs 보다 2.3배 높으며, Pt/C 보다 20배 높은 전류밀도를 보였다. OER 실험 이후 합금의 Ni 함량은 14 at%까지 감소하였는데, 이러한 부위는 상 계면을 형성하여 활성 부위로써 작용하였다. Ce 산화물을 추가하여 Ir산화물 촉매와의 시너지 효과가 OER 성능을 향상시켰다.¹⁷⁾ 2차원 $\alpha\text{-MnO}_2$ 나노로드를 지지체로 사용하여 Ce와 Ir의 산화물을 수열합성법으로 얻었다. 이와 같이 합성하여 얻은 Ce-Ir-ox/Mn 촉매는 CeO_2 가 지지체 표면을 덮은 모습을 보였다. 이러한 CeO_2 층은 지지체를 보호하여 내구성을 증진시키는 역할을 하였다. Ce의 일부는 IrO_2 의 격자로 침투하여 결정 구조와 전자 구조를 변화시켰다. 이로 인해 2-4 nm의 균일한 미세 나노입자 형성을 확인했다. X-Ray Near Edge Spectroscopy (XANES) 결과로부터 Ir의 t_{2g} 전자 일부는 e_g 오비탈로 이동하여 표면 양이온과 흡착된 반응 중간물 사이의 전자 전달을 촉진하였다. 이로 인해 Ce-Ir-ox/Mn는 pure IrO_2 대비 85.3%에서 24.3%로 Ir 질량 비율을 감소시켰고 5배 이상 높은 비질량 활성을 보였다.

Li 그룹은 균일하게 분산된 hollow 구조의 IrCo 합금(IrCo HNP)을 성공적으로 합성하였다.¹⁹⁾ IrCo HNPs의 지름은 약 10 nm이며, 껍질의 두께는 약 1.4 nm였다. X선 광전자 분광법을 이용하여 IrCo HNP의 결합 에너지가 Ir, Co에 비해 낮은 것을 확인하였으며, 이는 Ir과 Co의 강한 전기적 상호작용을 의

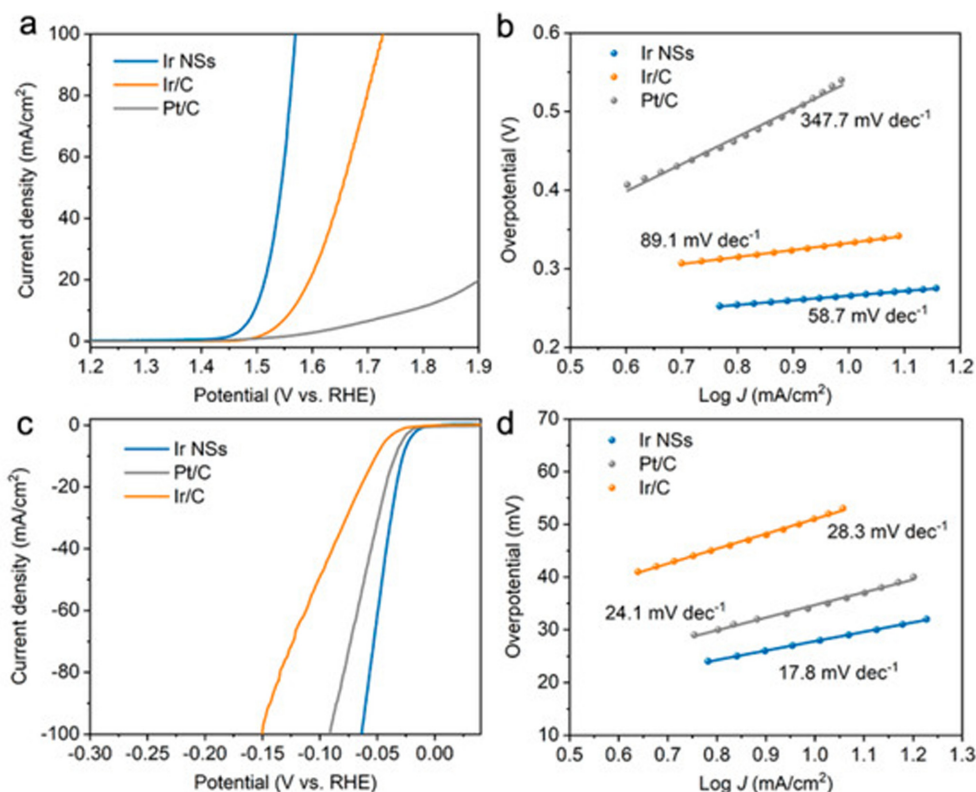


Fig. 1. (a) OER LSV curves in aqueous solution of 0.5 M H₂SO₄ and (b) Tafel plots of Ir NSs, commercial Ir/C, and commercial Pt/C for OER.²²⁾

미한다. IrCo 합금의 리간드 효과는 IrCo d-band center를 페르미 준위와의 차이를 크게 하여 반응물과의 화학 결합을 약화시킨다. 이로 인해, Ir 표면에서 반응하는 O intermediates와의 흡착 에너지를 감소시켜 OER 활성을 향상시킨다. 나노섬유를 이용한 활성 향상 연구에서는 전기 방사법을 사용하였다.²⁰⁾ 전기방사 후 소성을 이용한 1D IrMoO_x 나노섬유는 거친 표면 형태와 낮은 결정성을 보였다. IrMoO_x는 MoO₃와 IrO_x가 나노섬유에 균일하게 분포되었고 각각 MoO₃의 orthorhombic 상과 tetragonal rutile IrO₂의 형태를 띠었다. 낮은 결정성은 장기 운전에서 무정형 상태로 전환되는데 이것은 활성 부위를 제공하는 결합으로 작용하여 전해질 이온의 확산을 증가시켰다.

기존 방식과 다른 합성법을 도입한 연구도 보고되었다. Wang 그룹은 레이저 절제법을 사용하여 풍부한 원자 수준의 스텝을 가진 Ir nanospheres (NSs)를 합성했다.²²⁾ Ir NSs는 metallic Ir 상의 전형적인 fcc 구조를 보였으며, 에너지분산형 분광분석법을 통해 높은 Ir NSs purity를 확인하였다. Ir NSs의 크기는 평

균적으로 21.5 nm였으며, 입자 표면에 단일 원자 층 높이의 여러 스텝을 확인하였다. 낮은 배위수를 가진 스텝은 화학적 활성을 촉진하였다. 이것은 전기 화학적 산화를 유도하여 1.53 V (vs. RHE)에서 상용 Ir/C에 비해 6배 이상의 활성을 보였다.

2.2. Ru 기반 촉매 개발

Ru는 Ir에 비해 가격이 저렴하나, 여전히 가격이 고가이며 산성 전해질에서의 Ru 용출로 인해 낮은 안정성을 보인다.²⁵⁾ 따라서 Ru의 사용량을 줄이고 안정성을 높이기 위한 연구가 진행되었다. 성능 향상을 위해 Ru 촉매에 다른 물질을 도핑하는 시도가 진행 중이다. Xue 그룹은 S를 Ru 기반 합금 촉매에 도핑하여 S-RuFeO_x를 합성하였고 성능 향상을 관찰하였다.³¹⁾ In situ attenuated total reflection-surface enhanced infrared absorption spectroscopy (ATR-SEIRAS) 분석을 통해 S-RuFeO_x의 *OO peak이 RuO₂보다 ~25 cm⁻¹만큼 적색편이된 것을 통해 S-RuFeO_x가 *OO-H binding을 약화시킴을 확인하였다. 이것은

OER의 속도 결정 단계에서 반응 속도를 향상시킨다. 또한, S 도핑은 산소 격자를 안정시킨다. 이것은 5000 사이클의 내구성 실험 전후의 O 1s peaks를 통해 확인할 수 있었다. RuO₂층매의 경우에는 금속-산소 간의 결합(O²⁻)이 내구성 테스트 후에 거의 사라진 반면, S-RuFeO_x의 O²⁻ peak은 매우 일정하게 유지됐다. S 도핑이 산소 격자를 안정화시킨 것은 Ru 용출이 30.1%에서 4.4%로 감소하는 결과를 나타냈다. Ru 층매에 Mn를 도핑하여 귀금속 사용량을 낮춘 연구가 소개되었다.²⁶⁾ RuO₂/(Co, Mn)₃O₄/CC은 2.51 wt%의 낮은 Ru 사용량을 보였다. Ru의 X선 광전자 분광 분석을 통해 RuO₂/(Co, Mn)₃O₄/CC은 RuO₂/Co₃O₄/CC에 비해 Ru⁴⁺의 결합 에너지가 0.7 eV 만큼 음의 방향으로 이동한 것을 확인하였다. 이는 Mn이 electron-rich Ru⁴⁺가 형성됨을 가리킨다. 이것은 24 시간 OER 운전할 때, Co³⁺/Co²⁺ 비율과 Mn⁴⁺/Mn³⁺의 비율이 각각 0.8에서 1.45로, 0.257에서 0.456으로 증가하는 것을 관찰하였다. Electron-rich Ru⁴⁺는 활성 부위로서 O의 흡착을 약화시켜 속도 결정 단계인 *OOH의 형성 단계의 반응 속도를 촉진하였다. Huang 그룹은 Pb 도핑을 통해 non-concerted proton-electron transfer (CPET) 공정을 유도하였다.²⁹⁾ CPET는 전자와 양성자가 OER 과정에서 동시에 전달되는 것을 의미하며 OER 활성에 제한을 주는 요소이다. Pb는 rutile RuO₂ 격자 내에 이온의 형태로 결합하였다. RuPbO_x의 입자 크기는 약 10 nm로 Ru:Pb = 4.3:1의 원자비를 보였다. Pb 도핑으로 인해 RuPbO_x 층매 표면은 OER 시작 전의 RuO_x보다 8-15배 유사 용량적 전하가 증가되었다. 이러한 상태의 층매 표면은 표면 oxo-species의 deprotonation를 촉진하고 발생하는 초과산화물 이온(O²⁻)을 안정시켜 non-CPET를 진행시

켰다. 그로 인해 가속된 OER의 활성은 향상되어 10 mA cm⁻²에서 191 mV의 과전압을 보였다.

다른 전이금속과의 상승효과를 이용하는 시도가 있었다. Yi 그룹은 Pt를 결정질 RuO₂와 합금하여 내구성을 증가시켰다.²⁴⁾ Ru_{0.9}Pt_{0.1}O/C를 개선된 폴리올 환원법과 열처리를 통해 합성하였다. Ru_{0.9}Pt_{0.1}O/C는 정전류 방식의 내구성 테스트에서 1 mA cm⁻²의 전류밀도를 40 시간 동안 유지하는 높은 내구성을 보였다. OER test 이후, Pt는 Pt⁴⁺로의 산화가 가속되었고 Ru_{0.9}Pt_{0.1}O/C의 결정질 표면이 무정형으로 변화되며, Ru_xPt_{1-x}O_y로 바뀌는 현상을 확인하였다. 이것은 OER 메커니즘을 adsorbate evolution에서 lattice participation으로 변경하여 Ru의 전자가 oxygen-containing ligand로 과도하게 이동하는 것을 방지하였다. 따라서 Ru 용출이 억제되고 OER 활성을 균일하게 하였다. Yao 그룹은 Fe etching을 통해 O vacancies를 풍부하게 하여 Ru 용출을 방지한 연구를 소개했다.²⁵⁾ 질산 용액에 의해 Fe etching을 실시하여 Fe, O vacancies가 풍부한 E-Ru/Fe NAs를 합성하였다. E-Ru/Fe NAs는 Ru/Fe = 6.4/1 원자비를 가지며, 61%의 O vacancies를 형성하였다. Fe etching을 통해 RuO₂ 층매 중 Ru의 전자 밀도는 감소하는 반면에, 산소 격자의 전자 밀도는 증가하였다. 산소 격자는 물의 흡착으로 제거되는데 이것은 층매 안정성 감소를 야기한다. 그러나 풍부한 O vacancies는 층매의 전도성을 높여 물과 먼저 흡착하였고 OER test 이후, lattice O는 2% 감소하였다. 이를 통해 Ru 용출은 방지되었고 intermediates과의 결합강도를 최적화하여 OER 활성이 촉진되었다.

층매의 모양을 조절하여 OER 성능을 개선하는 연구에서는 hexagonal RuO₂ 나노시트를 합성하였다.²⁸⁾

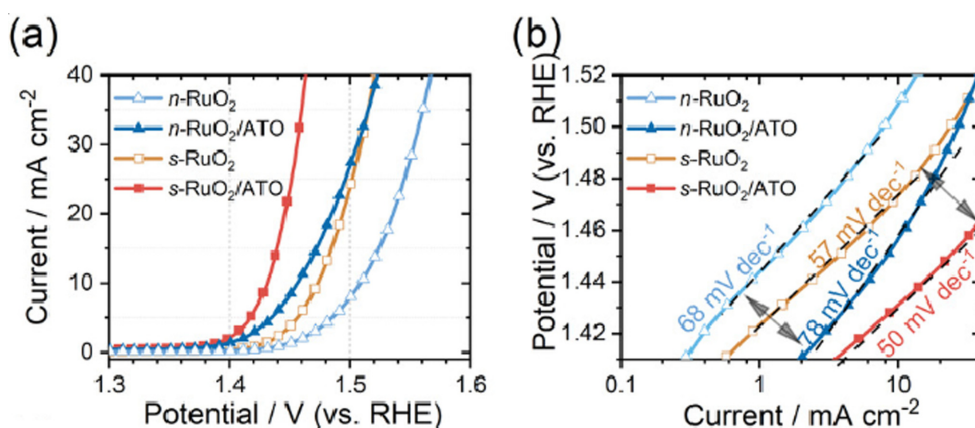


Fig. 2. (a) The LSV curves and (b) the Tafel slopes of n-RuO₂, n-RuO₂/ATO, s-RuO₂, and s-RuO₂/ATO.³²⁾

NaRuO₂은 Na₂CO₃ : Ru : RuO₂ = 2 : 1 : 3의 mixture를 Ar flow에서 12 시간 동안 900°C로 가열하여 얻었다. Hexagonal RuO₂ 나노시트는 식각 처리된 Ti plates에서 proton exchanged NaRuO₂의 박리를 통해 준비되었다. 나노시트의 두께는 약 1 nm로 RuO₂ 층이 쌓인 모습을 보였다. OER 테스트에서 Ru³⁺는 부분적으로 Ru⁴⁺로 산화됐으며, 표면에서 결정 입자의 조대화가 관찰되었다. 비질량 활성은 시트 표면에 발생한 공공과 결합에 수산화기가 결합하여 증가하였다. 활성 부위를 coordinated Ru^{cus} (coordinatively unsaturated) edge에서의 terminal O^{cus}로 예측하였다. 코어-셸 구조가 갖는 OER 활성에 대한 연구도 보고되었다.³⁰⁾ Ni/RuO_x@C는 NiRu 합금 나노입자가 graphite 셸에 캡슐화된 코어-셸 구조를 보였다. Ni는 Ni 2p spectra에서 Ni²⁺ : Ni⁰ = 100 : 0의 비율을 가졌다. OER process에서 Ni²⁺는 Ni³⁺로 산화되는데, Ni³⁺는 촉매 표면에서 NiOOH 형성을 도울 뿐 아니라 Ru⁴⁺ 상태를 유지시킨다. 카본 셸은 활성 부위인 Ni²⁺와 Ru⁴⁺에게 전자를 전달하고 활성 부위의 과산화와 부식에 대한 저항을 향상시켰다. 이것은 Ru 용출이 0.29 mg L⁻¹로 매우 낮은 것을 통해 확인할 수 있었다. antimony-tin oxide (ATO)를 지지체로 사용하고 빠른 담금질을 사용하여 RuO₂ nanorods를 합성하였다. ATO 위에 RuO₂ nanorods를 담지함으로서 촉매의 전기화학적 활성 면적을 크게 높일 수 있었고 빠른 담금질로 인한 인장 변형이 RuO₂의 전자 구조를 변화시켜 10 mA cm⁻²에서 약 198 mV의 과전압을 보여 촉매의 활성이 증가되었음을 확인하였다.³²⁾

3. 결 론

본 논문에서는 주로 최근 5년 이내에 보고된 OER 관련 Ir과 Ru 기반 촉매의 연구 논문을 요약하여 분석하였다. 고분자 전해질막 수전해는 현재 고 전류밀도에서 운전이 가능하여 많은 양의 수소를 생산할 수 있는 장점이 있지만 고분자 전해질막 수전해의 상용화와 관련하여 가장 중요한 요인은 촉매의 가격이다. 대량생산 시, 수전해 시스템 비용 중 50% 가까이 귀금속 촉매가 차지하고 있다. 이로 인해 가격 경쟁력이 떨어져 상용화에 걸림돌이 되고 있다. 이를 해결하기 위해 귀금속 촉매의 활성과 내구성을 획기적으로 향상시켜 사용량을 줄이기 위해 OER 촉매 연구는 필수적이다. 이를 위해 Ir과 Ru 기반 촉매의 연구개발 중 요성은 점차 커지고 있다. 귀금속 촉매의 합금 및 입자 크기, 지지체와의 상호작용 강화 등으로 촉매 표면 개질, 전자적 구조 변화, 활성점 개선과 부반응 억제 등을 이루었다. 본문에 소개된 연구 동향처럼 촉매의 활

성을 높이기 위해 현재 많은 연구가 도핑, 모양, 합성 방법 등의 관점에서 접근하고 있다. 이러한 측면에서 본 논문이 OER에 유망한 실용적 촉매 개발에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구과제(No. 2020R1C1C1004206)이다.

참고문헌

1. J. S. Kim, B. H. Kim, H. A. Kim, and K. S. Kang, Recent progress on multimetal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction, *Adv. Energy Mater.*, **8**(11), 1702774 (2018).
2. M. Yu, E. Budiayanto, and H. Tüysüz, Principles of water electrolysis, and recent progress in cobalt-, nickel-, and iron-based oxides for the oxygen evolution reaction, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **61**(1), e202103824 (2022).
3. J. Y. Seo and J. H. Kim, 수소에너지 정부 정책 동향 및 R&D 역할, *Bulletin of the Korea Photovoltaic Society*, **3**(2), 7 (2017).
4. I. Staffell, D. Scamman, A. V. Abad, P. Balcombe, P. E. Dodds, P. Ekins, N. Shah, and K. R. Ward, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, *Energy Environ. Sci.*, **12**(2), 463 (2019).
5. D. J. Deka, S. Gunduz, J. S. Kim, T. Fitzgerald, Y. Shi, A. C. Co, and U. S. Ozkan, Hydrogen production from water in a solid oxide electrolysis cell: Effect of Ni doping on lanthanum strontium ferrite perovskite cathodes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**(50), 22497 (2019).
6. Y. Chen, Q. Zhong, G. Li, T. Tian, J. Tan, and M. Pan, Electrochemical study of temperature and Nafion effects on interface property for oxygen reduction reaction, *Ionics*, **24**, 3905 (2018).
7. A. Choudhury, H. Chandra, and A. Arora, Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **20**, 430 (2013).
8. S. S. Kumar and V. Himabindu, Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review, *Mater. Sci. Energy Technol.*, **2**(3), 442 (2019).
9. J. Chi and H. Yu, Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production, *Chinese Journal of Catalysis*, **39**(3), 390 (2018).
10. D. A. J. Rand, A journey on the electrochemical road to sustainability, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 1579 (2011).
11. A. Züttel, Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften*, **91**(4), 157 (2004).
12. S. Wang, A. Lu, and C.-J. Zhong, Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts, *Nano Conver.*, **8**, 4 (2021).

13. A. Brisse, J. Schefold, and M. Zahid, High temperature water electrolysis in solid oxide cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, **33**(20), 5375 (2008).
14. C. Xiang, K. M. Papadantonakis, and N. S. Lewis, Principles and implementations of electrolysis systems for water splitting, *Mater. Horiz.*, **3**, 169 (2016).
15. Z. Kou, X. Li, L. Zhang, W. Zang, X. Gao, and J. Wang, Dynamic surface chemistry of catalysts in oxygen evolution reaction, *Small Science*, **1**(7), 2100011, (2021).
16. P. Bhanja, B. Mohanty, A. K. Patra, S. Ghosh, B. K. Jena, and A. Bhaumik, IrO₂ and Pt doped mesoporous SnO₂ nanospheres as efficient electrocatalysts for the facile OER and HER, *ChemCatChem*, **11**(1), 583 (2019).
17. W. Sun, W. Q. Zaman, C. Ma, J. Liao, C. Ge, and J. Yang, Cerium surface-engineered iridium oxides for enhanced oxygen evolution reaction activity and stability, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**(5), 4432 (2020).
18. E. Oakton, D. Lebedev, M. Povia, D. F. Abbott, E. Fabbri, A. Fedorov, M. Nachtegaal, C. Copéret, and T. J. Schmidt, IrO₂-TiO₂: A high-surface-area, active, and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, *ACS Catal.*, **7**(4), 2346 (2017).
19. Y. Li, L. Xing, D. Yu, A. Libanori, K. Yang, J. Sun, A. Nashalian, Z. Zhu, Z. Ma, Y. Zha, and J. Chen, Hollow IrCo nanoparticles for high-performance overall water splitting in an acidic medium, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**(12), 11916 (2020).
20. X. Chen, W. Li, N. Song, M. Zhong, S. Yan, J. Xu, W. Zhu, C. Wang, and X. Lu, Electronic modulation of iridium-molybdenum oxides with a low crystallinity for high-efficiency acidic oxygen evolution reaction, *Chem. Eng. J.*, **440**, 135851 (2022).
21. Y. Pi, Q. Shao, P. Wang, J. Guo, and X. Huang, General formation of monodisperse IrM (M = Ni, Co, Fe) bimetallic nanoclusters as bifunctional electrocatalysts for acidic overall water splitting, *Adv. Funct. Mater.*, **27**(27), 1700886 (2017).
22. H.-B. Wang, J.-Q. Wang, N. Mintcheva, M. Wang, S. Li, J. Mao, H. Liu, C.-K. Dong, S. A. Kulinich, and X.-W. Du, Laser synthesis of iridium nanospheres for overall water splitting, *Materials*, **12**(18), 3028 (2019).
23. X. Wu, B. Feng, W. Li, Y. Niu, Y. Yu, S. Lu, C. Zhong, P. Liu, Z. Tian, L. Chen, W. Hu, and C. M. Li, Metal-support interaction boosted electrocatalysis of ultrasmall iridium nanoparticles supported on nitrogen doped graphene for highly efficient water electrolysis in acidic and alkaline media, *Nano Energy*, **62**, 117 (2019).
24. J. Yi, W. H. Lee, C. H. Choi, Y. Lee, K. S. Park, B. K. Min, Y. J. Hwang, and H.-S. Oh, Effect of Pt introduced on Ru-based electrocatalyst for oxygen evolution activity and stability, *Electrochem. Commun.*, **104**, 106469 (2019).
25. Q. Yao, B. Huang, Y. Xu, L. Li, Q. Shao, and X. Huang, A chemical etching strategy to improve and stabilize RuO₂-based nanoassemblies for acidic oxygen evolution, *Nano Energy*, **84**, 105909 (2021).
26. S. Niu, X. -P. Kong, S. Li, Y. Zhang, J. Wu, W. Zhao, and P. Xu, Low Ru loading RuO₂/(Co,Mn)₂O₄ nanocomposite with modulated electronic structure for efficient oxygen evolution reaction in acid, *Appl. Catal. B*, **297**, 120442 (2021).
27. X. Kong, K. Xu, C. Zhang, J. Dai, S. N. Oliaee, L. Li, X. Zeng, C. Wu, and Z. Peng, Free-standing two-dimensional Ru nanosheets with high activity toward water splitting, *ACS Catal.*, **6**(3), 1487 (2016).
28. S. Laha, Y. Lee, F. Podjaski, D. Weber, V. Duppel, L. M. Schoop, F. Pielhofer, C. Scheurer, K. Müller, U. Starke, K. Reuter, and B. V. Lotsch, Ruthenium oxide nanosheets for enhanced oxygen evolution catalysis in acidic medium, *Adv. Energy Mater.*, **9**(15), 1803795 (2019).
29. R. Huang, Y. Wen, H. Peng, and B. Zhang, Improved kinetics of OER on Ru-Pb binary electrocatalyst by decoupling proton-electron transfer, *Chinese J. Catal.*, **43**(1), 130 (2022).
30. W. Jin, H. Wu, W. Cai, B. Jia, M. Batmunkh, Z. Wu, and T. Ma, Evolution of interfacial coupling interaction of Ni-Ru species for pH-universal water splitting, *Chem. Eng. J.*, **426**, 130762 (2021).
31. Y. Xue, J. Fang, X. Wang, Z. Xu, Yu. Zhang, Q. Lv, M. Liu, W. Zhu, and Z. Zhuang, Sulfate-functionalized RuFeO_x as highly efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst in acid, *Adv. Funct. Mater.*, **31**(32), 2101405 (2021).
32. B. Huang, H. Xu, N. Jiang, M. Wang, J. Huang, and L. Guan, Tensile-strained RuO₂ loaded on antimony-tin oxide by fast quenching for proton-exchange membrane water electrolyzer, *Adv. Sci.*, **9**(23), 2201654 (2022).