

산화 이리듐의 물의 산화반응에 대한 버블 과전압 현상과 촉매 특성 연구

김정중 · 최용수 · 권성중*

건국대학교 화학과

(2013년 3월 4일 접수 : 2013년 3월 25일 채택)

Study on Electrocatalytic Water Oxidation Reaction by Iridium Oxide and Its Bubble Overpotential Effect

Jeong Joong Kim, Yong Soo Choi, and Seong Jung Kwon*

Department of Chemistry, Konkuk University, 120 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea

(Received March 4, 2013 : Accepted March 25, 2013)

초 록

산화 이리듐은 물의 산화반응에 대해 좋은 전기촉매 물질로서 많은 연구가 이루어지고 있다. 최근 전기화학적 증폭방법을 이용하여 산화 이리듐 나노입자의 개별적인 촉매특성을 연구한 결과를 보면 촉매반응에 의한 전류가 지속적으로 유지되지 않고 시간에 따라 감소하는 결과가 얻어졌다. 이러한 촉매특성의 사라짐에 대한 원인을 규명하고자 사이즈가 큰 이리듐전극을 산화시킨 산화이리듐 전극에서 물의 산화반응을 진행시켰다. 그 결과 나노입자에서와 유사하게 전류가 감소하는 현상이 관찰되었다. 큰 전극에서의 실험에서는 발생하는 산소방울을 관찰 할 수 있었는데 산소방울의 발생 주기가 전류의 증감주기와 일치하는 것으로 보아 전류의 감소는 산소방울에 의한 버블 과전압 때문으로 생각된다.

Abstract : Iridium oxide is well known as an electrocatalyst for the water oxidation. Recently, Dr. Bard's group observed the electrocatalytic behavior of individual nanoparticle of Iridium oxide using the electrochemical amplification method by detecting the single nanoparticle collisions at the ultramicroelectrode (UME). However, the electrocatalytic current is decayed as a function of time. In this study, we investigated that the reason of electrocatalytic current decay of water oxidation at Iridium oxide nanoparticles. We identified it is due to the bubble overpotential because the cyclic current decay and recovery were synchronized to the oxygen bubble growth and coming away from an Iridium disk electrode.

Keywords : Bubble overpotential, Electrocatalyst, Iridium oxide, Water oxidation

1. 서 론

산화 이리듐(Iridium oxide)은 물을 전기분해하여 산소로 만드는 water oxidation 과정에 대해 백금보다

좋은 촉매물질로서 최근 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁻³⁾ Water oxidation은 연료전지에 사용되는 수소를 바닷물로부터 공급 받기 위해 물을 전기분해 할 때의 counter 반응으로서 상업적으로도 매우 중요한 전기화학반응 중의 하나이다.

최근 Dr. Bard 그룹에 의해 개발된 전기촉매 증폭

*E-mail: sjkwon@konkuk.ac.kr

법(Electrocatalytic amplification method)은 개별 나노입자의 촉매특성을 전기화학적으로 실시간으로 관찰할 수 있게 해 줌으로서 매우 유용하다.⁴⁾ 이를 이용하여 산화이리듐 나노입자의 water oxidation에 대한 촉매 특성을 관찰하면 촉매반응전류가 시간에 따라 감소하여 최종적으로 사라지는 현상이 보이는데 이는 마치 개별 나노입자의 촉매특성이 지속적으로 유지되지 않고 사라지는 것처럼 생각된다.⁵⁾ 이에 대해 반응생성물인 산소가 영향을 주는 것으로 생각되었으나 정확한 메커니즘은 아직 밝혀지지 않았다.⁶⁾

따라서 이 논문에서는 이러한 현상이 일어나는 이유가 예를 들면 산소의 산화작용으로 인해 이리듐의 산화상태가 변화 하는지, 혹은 발생한 산소버블로 인해 반응물이 전극에 접근하는 것이 어려워서 인지 등을 알아보기 위하여 이리듐전선(지름 0.127 mm)을 가지고 disk 전극을 제작한 후 그 표면을 산화하여 산화 이리듐을 층을 생성하고 이 비교전극의 물의 산화 반응에 대한 촉매특성을 나노입자의 경우와 비교관찰함으로써 산화 이리듐 나노입자의 전류 감소에 대한 원인을 규명하고자 하였다.

2. 실험

모든 시약은 Aldrich 에서 구매한 것을 별도의 처리 없이 사용하였다. 전기화학실험은 CHI model 660d potentiostat(CH Instruments, Austin, TX) 장비를 사용하여 측정하였으며 전기화학전지는 Pt 극미세전극(Ultramicroelectrode, UME) 혹은 Ir 전극을 작업전극으로, Ag/AgCl을 기준전극으로, Pt wire를 상대전극으로 하여 0.1 M NaOH 용액에서 측정되었다.

산화이리듐 나노입자는 다음과 같이 합성하였다. 6 mg의 K_2IrCl_6 (1.2 mM)과 10 mg의 sodium citrate(3.4 mM)을 10 mL의 증류수에 녹인다. 0.01 M NaOH를 이용하여 pH를 7.5로 조정하고 100°C의 oil bath에서 약 30분간 reflux 한다. 30분후, ice bath에서 식히고, pH를 7.5로 다시 조정한다. 이 과정을 pH의 변화가 더 이상 없을 때까지 반복한다. 그 이후에는 산소기체를 bubbling 하면서 100°C에서 약 2시간 동안 가열한다. 푸른색의 Iridium oxide 나노입자가 얻어진다.^{7,8)}

Pt UME 및 Ir 전극은 다음과 같이 제작하였다. Borosilcate 유리관(내경 0.75 mm, 외경 1.5 mm(Pt) 또는 2.0 mm(Ir))를 에탄올용액에서 sonication하여 세척한다. 이 후 증류수로 세척 한다. 세척한 유리관을 약 7 cm 크기로 자르고, 가스 토치를 이용하여 유리관 한쪽 끝을 녹여서 막는다. 유리관 속으로 Pt wire(지름 10 μ m) 혹은 Ir wire(지름 127 μ m)를 유리관 끝까지 넣는다. 유리관의 반대쪽을 진공펌프에 연결하여

진공을 만들면서, wire가 있는 부분을 천천히 가열하여 유리관이 균일하게 녹아 wire 일부가 녹아 붙은 유리관 속에 포함되도록 한다. 유리관에 전도성 silver paste와 리드용 전선을 넣고 80°C의 오븐에서 하루 동안 건조시킨다. 와이어가 있는 부분을 샌드페이퍼를 이용하여 갈아서 금속 wire가 노출되도록 한다.

Ir oxide layer의 형성은 준비된 Ir disk electrode를 0.1 M NaOH에서 0.8 V(vs. Ag/AgCl)를 약 500 초 동안 가하여 형성한다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서는 Pt UME와 Ir wire로 제작된 disk electrode의 water oxidation 반응에 대한 순환전압전류곡선(Cyclic voltammogram)을 도시하였다. Pt전극에서는 water oxidation 반응이 약 0.8 V(vs. Ag/AgCl) 근처에서 시작되는 것을 볼 수 있다. 하지만 Ir wire electrode를 산화시켜 준비한 oxidized Ir disk electrode는 이보다 더 낮은 0.6 V 부근에서부터 촉매 전류가 흐르는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 water oxidation은 Pt 보다 Iridium oxide에서 더 낮은 과전압을 갖는 것을 확인 할 수 있다. 이 때 0.8-0.6 V 구간은 Pt에 의한 water oxidation은 거의 없으나 Iridium oxide에 의한 촉매반응은 일어나는 구간으로 생각할 수 있다. 기존에 연구된 바와 같이 Iridium oxide 나노입자를 합성하여 0.8 V가 인가된 Pt UME가 담긴 전기화학 전지에 나노입자를 injection 하게 되면 Fig. 2와 같은 전류가 일시적으로 증가하였다가 감소하는 형태의 전류 모양이 얻어진다. 0.8 V가 인가된 Pt UME는 water oxidation에 대해 촉매특성이 거의 없어 배

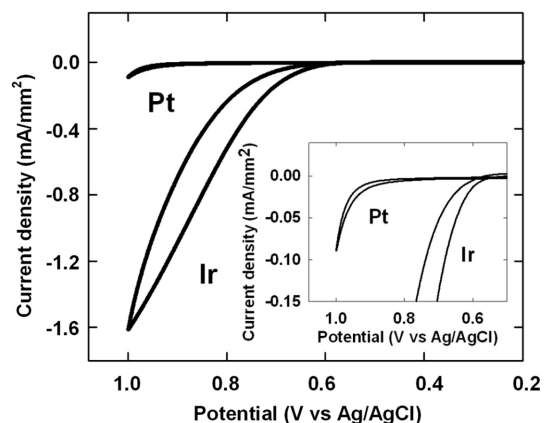


Fig. 1. Cyclic voltammograms of water oxidation at Pt UME (dia. 10 μ m) and oxidized Ir disk electrode (dia. 127 μ m) in pH 13 solution (0.1 M NaOH). Scan rate is 100 mV/s.

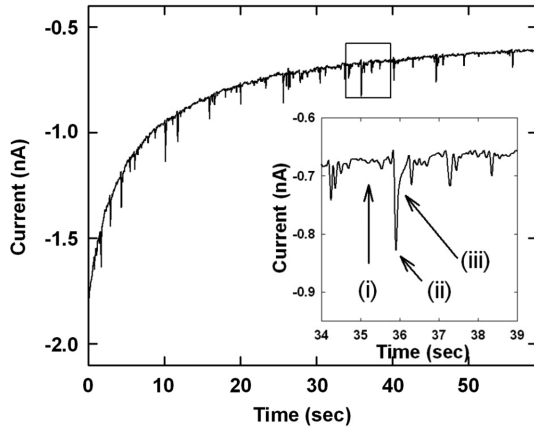


Fig. 2. Chronoamperometric curves for single IrOx NP collisions at NaBH₄ treated Pt UME in pH 13 solution (0.1 M NaOH) with 7.4 pM IrOx NPs. (i) background current region, (ii) collision of IrOx NP at Pt UME, and (iii) catalytic current decay. Data acquisition time is 50 ms.

경전류만 흐르나 용액중의 Iridium oxide 나노입자가 Pt UME에 충돌 할 때마다 Iridium oxide를 통해 water oxidation 반응이 촉매되므로 산화전류의 증가가 얻어진다. 하지만 충돌한 Iridium oxide 나노입자가 전극에 달라 붙은 채로 지속적으로 촉매특성을 유지한다면 산화전류가 나노입자가 충돌 할 때마다 계단식으로 증가해야 한다. 하지만 Fig. 2에서와 이전 연구^{5,9)}에서는 산화전류가 증가했다가 다시 감소하여 원래로 되돌아 가는 모습을 보인다. 이에 대해 이전의 연구는 가하는 전압을 다르게 할 때 전류가 감소되는 형태가 달라지는 것을 보고 전류의 감소가 전기화학 반응속도와 관계가 있다는 설명을 하였다. 즉, 더 높은 전압을 가할수록 전류의 감소도 훨씬 더 빨라서 그 모양이 뾰족하게 되고, 낮은 전압을 가하면 전류의 감소가 느려져서 전류의 모양이 직각삼각형을 뒤집어 놓

은 모양처럼 되는 것을 관찰하여 반응생성물인 산소 기체의 발생과 전류의 감소가 영향이 있는 것으로 추정하였다.⁶⁾ 하지만 구체적으로 산소가 어떤 메커니즘으로 영향을 주는지에 대해서는 설명하지 못하였다. 이를 증명하기 위해 본 연구에서는 나노입자에 비해 대면적을 갖는 Ir wire를 이용한 disk electrode를 제작하였다. 준비된 Ir disk electrode의 표면을 산화하여 Iridium oxide layer를 형성한 뒤, 이를 이용하여 water oxidation 반응에 대한 촉매특성의 변화를 관찰하였다. Fig. 3은 oxidized Ir disk electrode를 이용하여 0.9 V와 1.35 V를 인가하여 water oxidation이 일어나는 동안의 전류의 변화를 관찰 한 시간전류법 (Chronoamperometry) 곡선이다. Fig. 3의 전류는 그 크기가 시간에 따라 계속 일정하지 않고 순간적으로 증가했다가 감소하는 특정한 패턴을 보였다. 패턴의 주기는 0.9 V에서보다 1.35 V에서 더 짧고 전류의 크기도 더 커지는 것을 관찰하였다. 한 cycle은 마치 직각삼각형을 뒤집어 놓은 모양처럼 산화 전류가 일시적으로 증가했다가 감소하는 모양을 보인다. 이는 Fig. 2에서도 관찰된 개별 Iridium oxide 나노입자의 촉매특성과 유사한 모습이다. 이 실험에서는 대면적 전극을 사용함으로써 나노입자를 이용한 실험에서는 관찰할 수 없었던 산소 방울이 Fig. 3(c)와 같이 전극 끝에 맺히는 모습을 관찰 할 수 있었다. 산소방울은 지속적으로 생성되었다가 떨어져 나가는 것을 반복했는데 산소방울이 자라는 동안은 전류가 감소하고 산소방울이 전극으로부터 떨어져 나가는 순간에 산화전류가 순간적으로 증가하여 Fig. 3에서 얻어진 주기적인 전류의 변화가 산소기체의 주기적인 발생과 일치함을 관찰하였다. 1.35 V에서 주기가 더 짧은 이유도 높은 전압에서 전기화학반응속도가 빠름으로 인해 산소기체가 더 빨리 발생하기 때문이다. 매끈하고 편평한 대면적의 Iridium oxide layer에서는 발생한 산소는 그 발생양이 많으므로 눈으로 관찰 할 정도의 산소 방울이 발생하

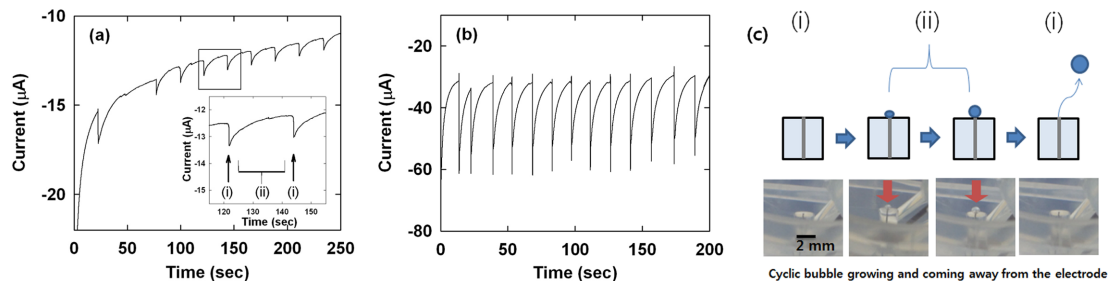


Fig. 3. Chronoamperometric curves for water oxidation at oxidized Ir disk electrode in pH 13 solution (0.1 M NaOH) at (a) 0.90 V and (b) 1.35 V (vs. Ag/AgCl) without any IrOx NPs. (c) schematic illustration of bubble growth and coming away from the electrode and its experimental pictures. Red arrows indicate the oxygen bubble dangled on the electrode. Data acquisition time is 50 ms.

여 주기적인 전류 패턴이 얻어졌다. 하지만 나노입자 실험에서 이와 같은 일정한 패턴이 관찰 되지 않았던 이유는 Iridium oxide 나노입자가 포도송이와 같은 구조를 하고 있으므로⁶⁾ 미량의 발생한 산소가 나노입자와 갖는 표면장력이 커서 나노입자로부터 쉽게 분리 되지 않고 나노입자 표면에 그대로 남아 있음으로서 나노입자 표면이 renew 되지 않기 때문일 것으로 생각된다. 따라서 마치 촉매특성이 영구적으로 사라진 것처럼 관찰 되는 것이다. 하지만 이는 나노입자의 구조적이거나 화학적인 변형에 의한 것이 아니고 bubble overpotential에 의한 것이다.^{10,11)}

4. 결 론

본 연구에서는 산화이리듐 나노입자에서 발견되는 전기화학적 촉매특성의 저하가 나노입자 자체의 구조나 성분 변화에 의한 불활성이 아니라 물을 산소로 전기분해 하는 반응 생성물인 산소기체에 의한 bubble overpotential에 의한 것임을 알아냈다. 나노입자의 경우 그 응집된 구조의 특성상 버블이 빠져나가기 쉽 지 않지만, 크기가 나노입자에 비해 매우 크고 평면인 disk 형태의 산화이리듐 전극을 사용했을 때는 버블이 발생하여 빠져 나갈 때 다시 전기화학 촉매 전류가 회복됨을 보임으로서 불활성의 원인이 구조나 성분변화가 아닌 버블에 의한 overpotential 때문임을 증명하였다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 임 (2012R1A1A1040285).

References

1. P. G. Hoertz, Y. I. Kim, W. J. Youngblood, and T. E. Mallouk, 'Bidentate Dicarboxylate Capping Groups and Photosensitizers Control the Size of IrO₂ Nanoparticle Catalysts for Water Oxidation' *J. Phys. Chem. B*, **111**, 6845 (2007).
2. T. Nakagawa, C. A. Beasley, and R. W. Murray, 'Efficient Electro-Oxidation of Water near Its Reversible Potential by a Mesoporous IrO_x Nanoparticle Film' *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12958 (2009).
3. M. Yagi, E. Tomita, S. Sakita, T. Kuwabara, and K. Nagai, 'Self-assembly of active IrO₂ colloid catalyst on an ITO electrode for efficient electrocatalytic water oxidation' *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21489 (2005).
4. X. Xiao and A. J. Bard 'Observing Single Nanoparticle Collisions at an Ultramicroelectrode by Electrocatalytic Amplification' *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9610 (2007).
5. S. J. Kwon, F-R. F. Fan, and A. J. Bard, 'Observing Iridium Oxide (IrO_x) Single Nanoparticle Collisions at Ultramicroelectrodes' *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13165 (2010).
6. S. J. Kwon and A. J. Bard, 'Analysis of Diffusion-Controlled Stochastic Events of Iridium Oxide Single Nanoparticle Collisions by Scanning Electrochemical Microscopy' *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 7102 (2012).
7. T. Kuwabara, E. Tomita, S. Sakita, D. Hasegawa, K. Sone, and M. Yagi, 'Characterization and Analysis of Self-Assembly of a Highly Active Colloidal Catalyst for Water Oxidation onto Transparent Conducting Oxide Substrates' *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3774 (2008).
8. M. Hara, C. C. Waraksa, J. T. Lean, B. A. Lewis, and T. E. Mallouk, 'Photocatalytic Water Oxidation in a Buffered Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium Complex-Colloidal IrO₂ System' *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5275 (2000).
9. S. J. Kwon, H. Zhou, F-R. F. Fan, V. Vorobyev, B. Zhang, and A. J. Bard, 'Stochastic electrochemistry with electrocatalytic nanoparticles at inert ultramicroelectrodes-theory and experiments' *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 5394 (2011).
10. J. Eigeldinger and H. Vogt, 'The bubble coverage of gas-evolving electrodes in a flowing electrolyte' *Electrochim. Acta.*, **45**, 4449 (2000).
11. C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, A. Macias, and A. Sahar, 'Potential drops due to an attached bubble on a gas-evolving electrode' *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 617 (1989).

1. P. G. Hoertz, Y. I. Kim, W. J. Youngblood, and T. E. Mallouk, 'Bidentate Dicarboxylate Capping Groups and