

알칼리 수전해에서 전극재질에 따른 수소생산 특성

문광석 · 박대원[†]

서울과학기술대학교 에너지환경대학원

(2014년 12월 29일 접수, 2015년 4월 8일 수정, 2015년 4월 10일 채택)

The Characteristics of Hydrogen Production According to Electrode Materials in Alkaline Water Electrolysis

Kwangseok Moon, Daewon Pak[†]

Graduate School of energy and Environment, Seoul National University of Technology & Science, Seoul 139-743, Korea

(Received 29 December 2014, Revised 8 April 2015, Accepted 10 April 2015)

요 약

본 연구에서는 중온에서 수소생산이 가능한 무격막형 알칼리수전해 장치를 제작하여 전극재질에 따른 수소생산 특성을 확인하였다. 전극재질(IrO_2/Ti , RuO_2/Ti , Ti)별 전기화학적 특성을 확인한 결과 RuO_2/Ti 에서 가장 높은 효율을 나타내었고, 전해질 농도별 수소생산량 실험 결과, 전해질 농도와 수소생산량은 비례하는 경향을 보였으며 30% KOH 조건에서 $118.9 \text{ m}^3/\text{m}^3/\text{day}$ 로 가장 높은 수소생산량을 확인할 수 있었다. 전극재질별 수소생산량을 확인한 실험에서는 anode(IrO_2/Ti)와 cathode(RuO_2/Ti)로 조합 시 $157.55 \text{ m}^3/\text{m}^3/\text{day}$ 로 IrO_2/Ti cathode로 조합한 결과에 비해 약 6.97% 높은 수소생산량을 보였다. 이는 DSA 전극의 전기화학적 활성도 향상에 의한 수소생산량 증대와 기존 전극에 비해 내구성이 향상되어 안정적인 알칼리 수전해가 가능한 것으로 사료된다.

주요어 : 알칼리수전해, 불용성전극, 이리듐, 루테튬

Abstract - This study confirmed the characteristics of hydrogen production according to electrode materials by producing non-diaphragm alkaline water electroanalyzer that can be controlled at medium temperature to produce hydrogen. As a result of the electrochemical characteristics by electrode material (IrO_2/Ti , RuO_2/Ti , Ti), the highest efficiency was found in RuO_2/Ti , as a result of hydrogen production experiment by electrolyte concentration, electrolyte concentration has a tendency to be proportional to hydrogen production and the condition of 30% KOH showed the highest hydrogen production as $118.9 \text{ m}^3/\text{m}^3/\text{day}$. In the experiment that confirmed hydrogen production according to electrode materials, in case of combination of anode (IrO_2/Ti) and cathode (RuO_2/Ti), it was $157.55 \text{ m}^3/\text{m}^3/\text{day}$ that showed a higher hydrogen production by around 6.97% than that of IrO_2/Ti and cathode. It is presumed that the improvement of electrochemical activation of DSA electrode increases hydrogen production and influences the improvement of durability compared to the former electrode so that it enables stable alkaline water electrolysis.

Key words : Alkaline water electrolysis, DSA electrode, Iridium, Ruthenium

[†]To whom corresponding should be addressed.

Professor, Department of Environmental Energy Engineering,
The Graduate School of Energy and Environment,
Seoul National University of Science and Technology
Tel : 02-970-6595 E-mail : daewon@seoultech.ac.kr

1. 서론

화석연료의 고갈과 지구온난화는 인류가 직면한 문제로써 각국에서는 이를 해결하기 위해 대체에너지 기술개발에 총력을 기울이고 있다[1]. 우리나라에서도 에너지믹스의 다양화를 위해 2020년까지 신재생에너지 사용량 11%를 목표로 하는 제2차 국가에너지기본계획을 통해 신재생에너지원 확보 및 기술개발의 촉진을 도모하고 있다[2]. 신재생에너지원 중 수소에너지는 차세대 에너지원으로써 화석연료고갈과 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 분야로써 각광을 받기 시작하였고 추후에는 수소를 주 에너지원으로 이용하는 수소경제가 도래될 것으로 분석되고 있다[3]. 수소생산 기술은 이용되는 원료에 따라 화석연료기반, 바이오매스 전환, 물분해로 크게 3가지로 분류된다[4]. 그중 화석연료기반의 수증기개질, 석탄가스화 등은 기술성숙도가 상대적으로 높고 대량의 수소 공급이 가능하여 현재 활발하게 운전되고 있다[5]. 하지만, 이는 원천적으로 화석연료를 기반으로 이용하고 있어 환경문제를 고려해 본다면 추후 바이오매스, 물분해 기술 등 화석연료를 이용하지 않는 다른 방안이 검토되는 것이 타당하다. 특히, 물을 전기분해하여 수소를 생산하는 수전해 기술은 100년 이상 사용되던 방법으로 현재 기술수준에서 신뢰성이 높고 고순도의 수소를 생산할 수 있어 연구개발이 많이 이루어지고 있으며 수전해 시 필요한 전력이 신재생에너지원으로 이용된다면 경제성확보를 통해 타 기술들에 비해 가장 먼저 실용화될 수 있을 것으로 검토되고 있다[6].

그중 알칼리 수전해는 실용화되고 있는 대표적인 물 분해 방법으로 전극, 전해액 및 격막으로 이루어진다. 음극에서 수소가 양극에서 산소가 2:1의 비율로 생산되며 수산기가 격막을 통해 양극으로 전달되어 산소가 발생된다. 수소가 발생하는 환원반응은 2개의 양성자가 2개의 전자를 받아 진행되며 양극에서는 2개의 수산기가 2개의 전자를 내놓고 반개의 산소분자와 1분자의 물을 생성한다. 물의 열역학적 분해 전압은 1.23eV이지만 전해조와 반응기에 존재하는 저항 때문에 실제로는 더 높은 전압이 필요하게 된다[7]. 알칼리수전해의 경제성을 높이기 위해서는 저항들을 낮추는 것이 가장 중요하며 특히, 운전온도와 전극소재가 가장 중요한 인자이다. 알칼리수전해 효율은 높은 온도에서 전기화학적 반응성이 높아지나 반응기의 안정성 문제로 대부분 80℃로 운전되고 있다. 또한,

전극소재는 대부분 Fe와 Ni을 주 소재로 하는 전극을 이용하고 있다[8]. 전극소재는 에너지소비를 낮추며 수소발생 시 낮은 과전압과 내식성이 요구된다. 이러한 전극소재에 대한 연구는 앞선 연구자들에 의해 다양한 방법으로 진행되어 왔고[9-26], 특히, Ni-Mo촉매를 이용한 Hu and Lee의 연구결과에서는 70℃, 30% KOH에서 높은 안정성을 보인바 있으며[27], MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3} 전극을 이용한 Wei-Xiang Chen은 높은 수소생산효율을 발표한바 있다[28]. 현재까지는 Ni을 기반으로 하는 전극촉매의 수소생산평가와 전극안정성에 관한 연구가 대부분으로 Ti을 모재로 한 DSA (Dimensionally stable anode) 전극에 대한 연구는 극히 드물게 보고되고 있다. 이에 본 연구에서는 대량의 고농도 수소를 생산하는 방법의 일환으로 중온의 조건에서 알칼리수전해 기술을 적용하여 수소과전압이 낮은 전극을 선정하고 수소생산량을 확인하기 위해 전극의 재질, 특히 DSA 전극 이용에 따른 수소생산량을 확인하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. 실험재료

전해질농도 및 전극재질별 수소생산 특성평가 실험 시 사용된 장치는 아크릴재질로 제작된 알칼리 수전해 반응기를 이용하였다. 전극은 총 5장으로 (anode 3장, cathode 2) 전극면적(50 cm²), 전극간격 3 cm에서 전해조 유효부피는 180 mL로 고정하여 상온에서 실험을 진행하였다. 반응기 내에는 수전해 시 발생하는 수소와 산소를 분리시키기 위해 분리막 대신 격막을 이용하였고 분리된 수소는 수상가스치환기를 사용하여 포집 후 가스량을 측정하였다.

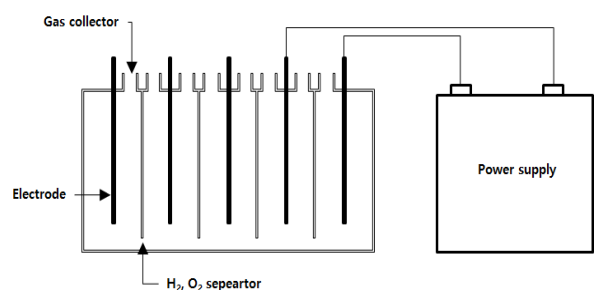


Fig. 1. Schematics of Alkaline water electrolysis reactor

2-2. 실험방법

(1) 전극재질에 따른 전기화학적 특성

전극재질별 전기화학적 특성평가는 potentiostat/galvanostat(AMETEK, Parstat 2273A)을 이용하여 순환전압전류법(cyclic voltammetry)으로 실시하였으며, 전압범위는 2.0 V에서 2.0 V로 인가하였고, 주사속도는 100 mV/sec로 실험하였다. 사용된 전극은 3전극계로 구성되며 작동전극(working electrode)은 면적 1 cm²의 RuO₂/Ti, IrO₂/Ti, SUS, Ti을 사용하였고, 기준전극(reference electrode)은 염화백금전극(Ag/AgCl, sat'd KCl), 상대전극(counter electrode)은 백금전극, 전해질은 30% KOH를 이용하여 실험을 진행하였다.

(2) 전해질농도 및 전극재질별 수소생산 특성

전해질농도별 수소생산 실험에서는 KOH의 농도를 10%~30%로 각각 다르게 실험을 진행하여 전해질 농도에 따른 평가를 확인하였으며 이때 IrO₂/Ti를 anode와 cathode로 이용하였다. 전극재질별 수소생산 실험은 30% KOH의 전해질에서 Anode와 Cathode를 RuO₂/Ti, IrO₂/Ti, SUS, Ti재질의 전극을 각각 이용하여 재질에 따른 수소생산량을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전극재질에 따른 전기화학적 특성

알칼리 수전해는 운전비용이 높은 만큼 이를 줄이기 위해 많은 연구자들에 의해 전극 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서도 IrO₂/Ti,

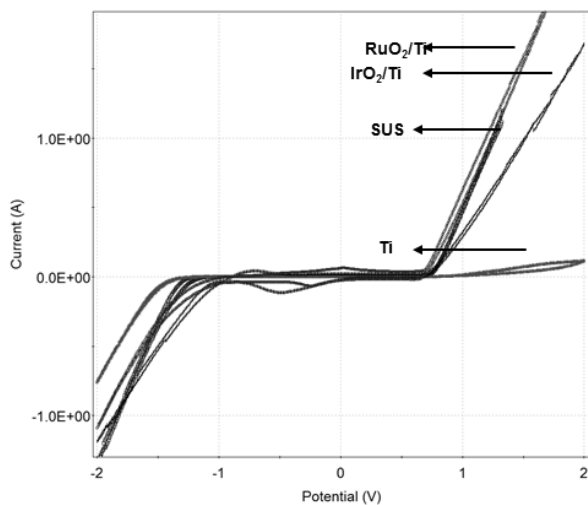


Fig. 2. CV according to electrode materials

RuO₂/Ti을 전극재질로 사용하여 이에 대한 특성을 확인하고자 하였으며 전극에 따른 전기화학적 특성을 확인하기 위해 전극 재질별 Cyclic voltammetry 분석 결과를 [Figure 1]에 나타내었다. 코팅되지 않은 티타늄전극에서는 산화·환원 피크가 매우 낮은 것을 확인할 수 있었다. 반면 IrO₂/Ti, RuO₂/Ti전극은 모두 유사한 기울기를 보이며 산화·환원피크를 확인할 수 있었고, 특히 RuO₂/Ti 전극에서 가장 높은 변화를 보였다. 이는 Kohichi Kameyama에 의한 연구결과와도 유사한 경향으로 수소생산 시 사용되는 전이금속물질 중 이리듐과 루테튬을 비교한 결과에서 루테튬을 활물질로 사용 시 가장 수소과전압을 나타내는 것으로 보고되었으며[29], 본 연구에서도 같은 결과를 확인할 수 있었다.

3-2. 전해질 농도에 따른 수소생산 특성

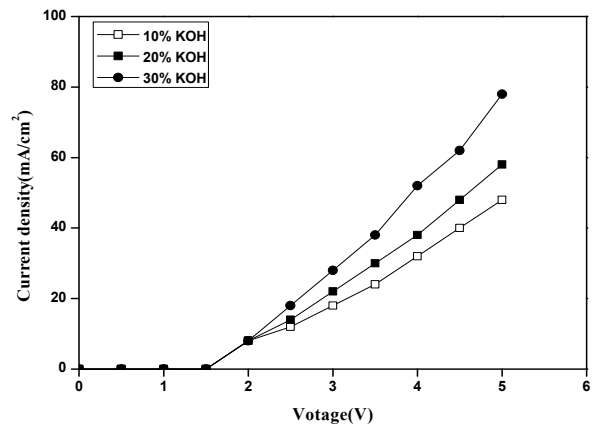


Fig. 3. Current density according to applied voltage by electrolyte concentration

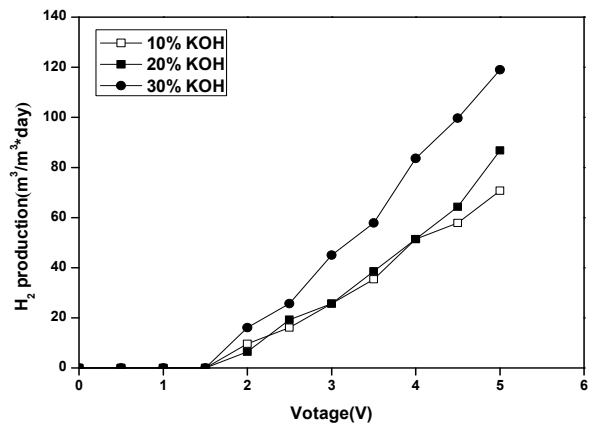


Fig. 4. Hydrogen production according to current density by electrolyte concentration

Table 1. Conductivity in various electrolyte concentration

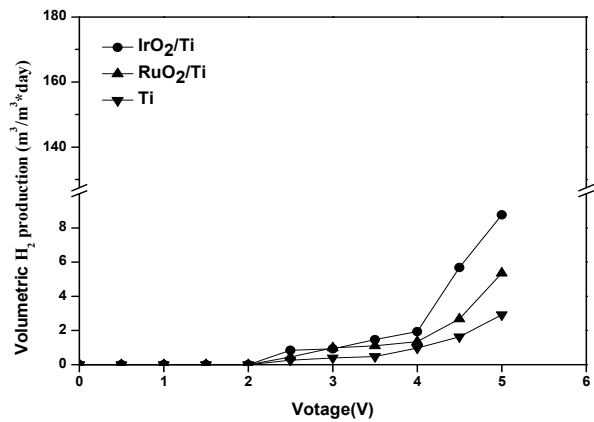
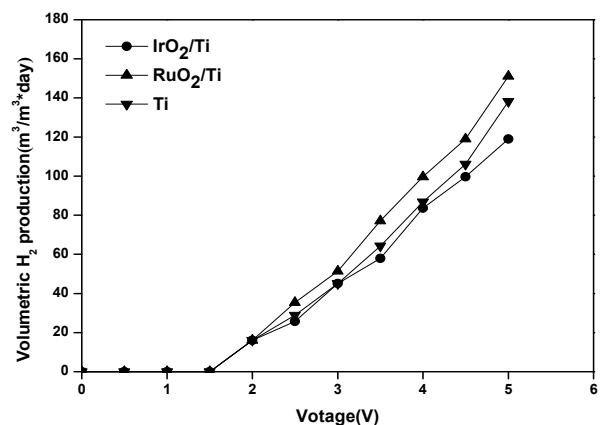
Temperature (°C)	Conductivity (ms/cm)			
	10% KOH	20% KOH	30% KOH	40% KOH
15-20	391	875	1,279	1,697
30	435	901	1,329	1,735
40	453	906	1,347	1,763
50	450	913	1,350	1,760
60	450	920	1,350	1,770

본 연구에서는 알칼리 수전해 영향인자 중 전해질의 농도에 따른 수소생산 및 전류밀도를 확인하고자 하였다. 전해질은 KOH를 이용하였으며, 농도를 10%, 20%, 30%로 달리하여 농도에 따른 전류밀도, 수소생산 특성을 확인하였다. 전해질 농도별 실험 중 전압에 따른 전류밀도의 변화를 [Figure 2]에 나타내었다. 10~30%의 농도에서는 5V 기준으로 10% KOH(48 mA/cm²), 20% KOH(58 mA/cm²), 30% KOH(78 mA/cm²)로 농도가 증가함에 따라 이와 비례적으로 전류밀도가 높아짐을 확인할 수 있었다. 이는 전기전도도에 따른 전기화학적 활성도에 기인하는 것으로 전해질 농도가 높아짐에 따라 전기전도도가 상승하여 같은 전압에서도 전류밀도가 상승한 것으로 사료된다 [Table 1]. 이는 A. J. Appleby 등에 의한 전해질 농도별 알칼리 수전해 결과와 유사한 경향으로 전해질 농도가 높을 시 수소생산량이 증가한다고 보고된 바 있으며[30], 본 연구에서도 이와 유사하게 30%의 KOH에서 가장 높은 전류밀도를 나타내었다.

수소생산 결과에서도 10~30%의 농도에서 5V 기준으로 10% KOH(70.7 m³/m³/day), 20% KOH(86.8 m³/m³/day), 30% KOH(118.9 m³/m³/day)로 전해질의 농도가 증가함에 따라 수소생산량이 증가하는 유사한 경향을 나타내었다[Figure 3].

3-3. 전극재질별 수소생산 특성

앞선 결과를 통해 가장 높은 수소생산량을 보인 전해질농도(30% KOH)에서 anode와 cathode 전극을 각각 다르게 두어 실험을 진행하였고 전극재질에 따른 수소생산량을 보인 결과를 Figure 4-7에 나타내었다. Anode를 Ti으로 하여 cathode를 IrO₂/Ti, RuO₂/Ti, Ti, 를 이용한 결과, 2 V 이상의 조건에서 수소가 생성됨을 확인할 수 있었으며 5 V에서 각각 5.36, 8.76, 5.35 m³/m³/day로 이후 타 전극을 cathode로 이용한 실험에 비해 매우 낮은 수소생산량을 확인하였다.

**Fig. 5.** Hydrogen production according to cathode electrode types at Titanium anode electrode**Fig. 6.** Hydrogen production according to cathode electrode types at RuO₂/Ti anode electrode

Anode를 Ru으로 하여 cathode를 IrO₂/Ti, RuO₂/Ti, Ti, 를 이용한 결과에서는 5 V에서 각각 118.97, 151.12, 138.26 m³/m³/day로 anode를 Ti로 진행한 실험에 비해 약 23.9배 높은 수소생산량을 보였다. 이는 Ti에 코팅된 IrO₂, RuO₂에 의해 전기활성도가 높아짐에 따라 수소생산량이 현저히 높은 차이를 나타낸 것으로 사료된다. Anode를 Ir으로 이용한 실험에서는 cathode를

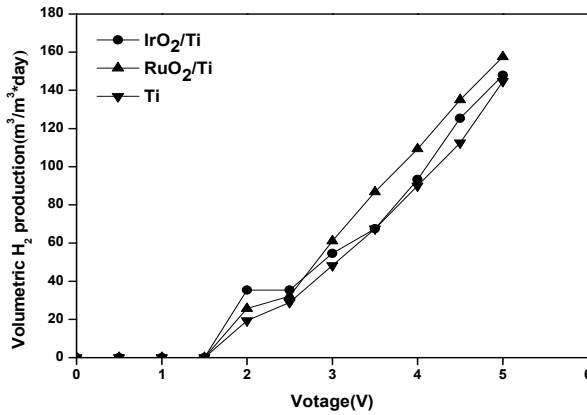


Fig. 7. Hydrogen production according to cathode electrode types at IrO₂/Ti anode electrode

IrO₂/Ti, RuO₂/Ti, Ti로 이용 시 각각 147.9, 157.55, 144.69 m³/m³/day로 anode를 Ru으로 이용한 결과에 비해 21.6%, 4.25%, 6.97% 향상된 수소생산량을 나타내었다. 이를 결과로 전극재질을 anode(IrO₂/Ti)와 cathode(RuO₂/Ti)로 조합 시 가장 높은 수소생산량을 나타낸 것으로 확인되었다.

4. 결론

본 연구에서는 수소생산 방법 중 하나인 알칼리 수 전해를 이용하여 전극재질에 따른 수소생산량을 비교 하였고 이를 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 순환전압전류법을 통해 전극재질(IrO₂/Ti, RuO₂/Ti, Ti)별 전기화학적 특성을 확인한 결과 RuO₂/Ti로 코팅된 전극에서 가장 높은 효율을 나타내었다.

2. 전해질 농도에 따른 전류밀도 및 수소생산량을 확인한 결과 30% KOH를 이용 시 전류밀도 78 mA/cm²로 가장 높은 전기화학적 효율을 보였으며 수소생산량 또한 118.9 m³/m³/day로 가장 높은 생산량을 나타내었다.

3. Anode와 cathode의 재질을 IrO₂/Ti, RuO₂/Ti, Ti로 각각 달리 조합한 결과 anode(IrO₂/Ti)와 cathode(RuO₂/Ti)로 조합 시 157.55 m³/m³/day로 가장 높은 수소생산량을 보였다.

이상의 결과로 중온 무격막형 알칼리수전해 조건으로는 30% KOH를 전해질로 이용하고 anode를 IrO₂/Ti, cathode를 RuO₂/Ti로 조합 시 가장 높은 수소생산량을 보였으며 이를 통해 중온성 무격막형 알칼리수 전해 반응기에도 수소생산이 가능함을 확인할 수 있었다. 본 연구의 추가적인 연구로 기술확보 시 알칼리

수전해 공정의 경제성확보와 함께 고순도 대용량 수소생산에도 기여할 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비(일부)지원으로 수행되었습니다.

References

1. I. Dincer, "Renewable energy and sustainable development: a crucial review", *Renewable and sustainable energy reviews*, **4**, 2000, 157-175.
2. 산업통상자원부, "제2차 국가에너지기본계획", 2014.
3. George W. Crabtree, Mildred S. Dresselhaus, Michelle V. Buchanan, "The hydrogen economy", *American Institute of Physics*, 2004, 39-45.
4. J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, "An overview of hydrogen production technologies", *Catalysis today*, **139**, 2009, 244-260.
5. Gary J. Stiegel, Massood Ramezan, "Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future", *International Journal of Coal Geology*, **65**, 2006, 173-190.
6. Kai Zeng, Dongke Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications", *Progress in Energy and Combustion Science*, **36**, 2010, 307-326.
7. D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, D. Macciò, A. Saccone, J.L. Figueiredo, "Platinum-rare earth electrodes for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis", *Int J Hydrogen Energy*, **2**, 2013, 3137-3145.
8. 손재익, 박대원, "수소에너지 제조기술", 도서출판 아진, 2007.
9. R. Subbaraman, D. Tripkovic, K. Chang, D. Strmcnik, A.P. Paulikas, P. Hirunsit, Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M (Ni, Co, Fe, Mn) hydr(oxy)oxide catalysts, *Nature Material*, **11**, 2012, 550-557.
10. J.K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C.H. Christensen, "Towards the computational design of solid catalysts", *Nature Chemistry*, **1**, 2009,

- 37-46.
11. J. Greeley, T.F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, “Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution”, *Nature Material*, **5**, 2006, 909-913.
 12. M. Mavrikakis, “Computational methods: a search engine for catalysts”, *Nature Material*, **5**, 2006, 847-848.
 13. J. Greeley, M. Mavrikakis, “Alloy catalysts designed from first principles”, *Nature Material*, **3**, 2004, 810-815.
 14. J. Greeley, J.K. Nørskov, L.A. Kibler, A.M. El-Aziz, D.M. Kolb, “Hydrogen evolution over bimetallic systems: understanding the trends”, *ChemPhysChem*, **7**, 2006, 1032-1035.
 15. J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandalov, “Trends in the exchange current for hydrogen evolution”, *J Electrochem Soc*, **152**, 2005, J23-J26.
 16. E. Santos, P. Quaino, W. Schmickler, “Theory of electrocatalysis: hydrogen evolution and more”, *Phys Chem Chem Phys*, **14**, 2012, 11224-11233.
 17. R. Subbaraman, D. Tripkovic, D. Strmcnik, K. Chang, M. Uchimura, A.P. Paulikas, “Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring Li⁺-Ni(OH)₂-Pt interfaces”, *Science*, **334**, 2011, 1256-1260.
 18. M. Wang, L. Chen, L. Sun, “Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts”, *Energy Environ Sci*, **5**, 2012, 6763-6778.
 19. D. V. Esposito, S. T. Hunt, A. L. Stottlemyer, K. D. Dobson, B. E. McCandless, R.W. Birkmire, “Low-cost hydrogen-evolution catalysts based on monolayer platinum on tungsten monocarbide substrates”, *Angew Chem Int Ed Engl*, **49**, 2010, 9859-9862.
 20. N. Marquet, F. Gärtner, S. Losse, M. Pohl, H. Junge, M. Beller, “Simple and efficient iridium (III)-catalyzed water oxidations”, *ChemSusChem*, **4**, 2011, 1598-1600.
 21. N. H. Chou, P. N. Ross, A. T. Bell, T. D. Tilley, “Comparison of cobalt-based nanoparticles as electrocatalysts for water oxidation”, *ChemSusChem*, **4**, 2011, 1566-1569.
 22. W. M. Singh, T. Baine, S. Kudo, S. Tian, X. A. N. Ma, H. Zhou, “Electrocatalytic and photocatalytic hydrogen production in aqueous solution by a molecular cobalt complex”, *Angew Chem Int Ed Engl*, **51**, 2012, 5941-5944.
 23. F. M. Toma, A. Sartorel, M. Iurlo, M. Carraro, S. Rapino, L. Hooper-Burkhardt, “Tailored functionalization of carbon nanotubes for electrocatalytic water splitting and sustainable energy applications”, *ChemSusChem*, **4**, 2011, 1447-1451.
 24. M. Miles, “Evaluation of electrocatalysts for water electrolysis in alkaline solutions”, *J Electroanal Chem*, **60**, 1975, 89-96.
 25. S. Trasatti, “Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions”, *J Electroanal Chem*, **39**, 1972, 163-184.
 26. S. H. Ahn, S. J. Hwang, S. J. Yoo, I. Choi, H. Kim, J. H. Jang, “Electrodeposited Ni dendrites with high activity and durability for hydrogen evolution reaction in alkaline water electrolysis”, *J Mater Chem*, **22**, 2012, 15153-15159.
 27. Hu W and Lee J. Y. “Electrocatalytic properties of Ti₂Ni/Ni-Mo composite electrodes for hydrogen evolution reaction”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**, 1998, 253-257.
 28. Wei-Xiang Chen, “Kinetics of hydrogen evolution reaction on hydrogen storage alloy electrode in alkaline solution and effects of surface modification on the electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 2001, 603-608.
 29. K. Kameyama, K. Tsukada, K. Yahikozawa, Y. Takasu, “Surface Characterization of RuO₂-IrO₂-TiO₂ Coated Titanium Electrodes”, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1993, 643-647.
 30. A. J. Appleby, G. Crepy, J. Jacquelin, “High efficiency water electrolysis in alkaline solution”, *Int J. Hydrogen Energy*, **3**, 1978, 21-37.