

Application News

SSK-FTIR-2601

Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, IRTracer-100
Infrared/Raman Microscope, AIRsight

전기화학 에너지 변환 시스템 분석을 위한 *in-situ* 적외선 및 라만 동시 측정 기능을 갖춘 AIRsight 현미경

AIRsight Microscope with *In-situ* Infrared and Raman Characterizations for Electrochemical Energy Conversion Systems

성균관대학교 화학공학과 김정규, 홍원태, 시마즈사이언티픽코리아 류시현, 이재희

사용자 활용 포인트

- ◆ AIRsight는 위치를 변경하지 않고도 동일한 전극 영역에서 적외선 및 라만 스펙트럼을 얻을 수 있게 하여, 수계 전해질 내 오페란도 전기화학 및 광전기화학 조건 하에서 화학적 변화와 구조적 변화를 직접적으로 연관 지을 수 있게 해준다.
- ◆ AIRsight를 이용한 실시간 가변전위 *in-situ* 분광법은 기존 *ex-situ*로는 접근할 수 없는 일시적 반응 중간체를 포착한다.
- ◆ 적외선 분광법과 라만 분광법의 상호 보완적인 강점을 통해 단일 장비로 포괄적인 메커니즘 해석을 가능하게 한다.

■ 서론

효율적인 전기화학(Electrochemical, 이하 EC) 촉매 및 전극 개발은 친환경 수소 생산, CO₂ 활용, 질소 고정, 바이오 재생 원료의 가치화 등 신형 청정 에너지 기술의 핵심이다. 이러한 시스템에서 촉매 반응은 전극-전해질 경계면에서 일어나며, 흡착, 결합 해리, 결합 형성 단계의 복잡한 연속 과정을 거쳐 수 밀리초에서 수 분 동안 지속되는 일시적인 반응 중간체를 생성한다. 반응 조건 하에서 이러한 일시적인 표면 화합물과 촉매의 구조적 변화를 이해하는 것은 반응 메커니즘을 밝히고 합리적인 촉매 설계 전략을 수립하는데 필수적이다.

그러나 EC 시스템을 수용액 환경에서 작동시키는 경우 분석적인 면에서 상당한 어려움에 부딪힐 수 있다. 수용액 내 물이 적외선을 강하게 흡수하는 문제와 함께, 대부분의 기존 *ex-situ* 분석법으로는 실제 작동 시점에 발생하는 동적 변화를 포착하지 못한다. 게다가, 표면에 흡착된 반응 중간체(카르복실산, 아질산, 탄화수소 화합물, 아마이드 및 하이드라진 관련 그룹)부터 비귀금속 기반 촉매의 구조적 변형(산화 상태 변화, M-O/M-OH 결합 변화, 인화물·황화물·산화물의 상 재구성)에 이르기까지 촉매 물질과 반응 경로에 대한 관심도 매우 넓은 범위에 걸쳐 있다. 단일 분광학적 기법으로는 이 두 가지 측면을 동시에 다루기 어렵다.

시마즈의 AIRsight 적외선/라만 현미경(그림 1)은 적외선 현미경 플랫폼에 라만 분광기를 통합하여 스테이지를 이동하지 않고도 동일한 전극 영역에서 적외선 및 라만 스펙트럼을 얻음으로써 그러한 한계를 해결한다. 시판되는 수용액 기반 *in-situ* 분광전기화학 셀 및 IRTracer-100 FT-IR 분광기와 결합된 AIRsight는 전기화학적 전위 제어 하에서 EC 전극 재료의 오페란도 특성 분석이 가능하다. 실시간 가변전위 분광법은 반응 메커니즘을 직접 관찰할 수 있는 수단이 된다. 특히 표면 흡착 중간체와 반응 경로를 추적하기 위한 적외선 분광법과 비귀금속 기반 촉매 물질의 구조적 변화를 확인하는 라만 분광법, 두 기술의 상호 보완을 통해 단일 측정 시스템만으로도 포괄적인 메커니즘을 파악할 수 있다^[1-3]. 또한 이러한 접근 방식은 광전기화학(Photoelectrochemical, 이하 PEC) 에너지 변환 시스템의 작동 환경에서 반응 경로를 규명하는 데에 효과적으로 적용할 수 있다^[4, 5].

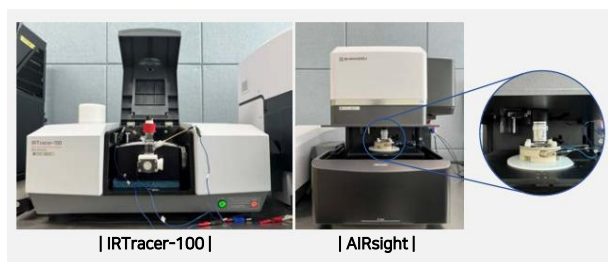


그림 1. IRTracer-100과 AIRsight를 이용한 *in-situ* ATR-FTIR (왼쪽), *in-situ* 라만 측정 장치 (오른쪽)

본 어플리케이션 뉴스는 성균관대학교(SKKU) 에너지 나노재료·소자 연구실(ENDL)의 허가를 받아 해당 연구실에서 AIRsight 시스템을 EC 및 PEC 분야에 활용해 진행한 연구 결과를 소개하고자 한다. [해당 연구실은 전기화학적 질산염-암모니아 환원(NO₃RR), 이산화탄소(CO₂)의 탄화수소 전기환원, 음이온 교환막 수전해, PEC 암모니아 산화, PEC 바이오매스 전환 등 다양한 EC 및 PEC 연구 분야에 FTIR/AIRsight 시스템을 적용해 왔다.]

■ 시료 준비 및 분석 조건

In-situ 적외선/라만 분광법용 전극은 용매열 합성, 화학 기상 증착 또는 드롭 캐스팅 및 스프레이 코팅법을 이용하여 전도성 기판(불소 도핑 산화주석, 탄소 섬유, 니켈 폼 및 티타늄 메시 등) 위에 제조하였다. *In-situ* 분석을 위해 전극을 상용 수용액 분광전기화학 셀에 장착하고 적절한 수용액 전해질에 담갔다. 여기에 외부 전위가변기(Potentiostat)를 이용하여 전기화학적 전위를 인가하고 제어하였다.

적외선 스펙트럼은 IRTracer-100을 이용하여 ZnSe 및 Si 프리즘을 갖춘 ATR 모드에서 MCT 검출기로 측정하였다. 신호의 품질(S/N비)을 향상시키기 위해 1회 측정 시 스캔횟수 20회로 설정하였으며, 각 측정 지점 당 5개의 스펙트럼을 누적 기록하였다. 라만 스펙트럼은 AIRsight를 통해 532 nm 또는 785 nm 레이저(각 시료의 형광 간섭을 최소화하도록 선택)와 50배율 대물렌즈를 사용하여 측정하였다. 측정 조건은 표 1, 2, 3에 명시하였다.

표 1. Infrared Spectroscopy (*in-situ*, ATR mode) 측정 조건

Instrument	: IRTracer-100
Measurement Mode	: ATR (Attenuated Total Reflectance)
ATR Crystal	: ZnSe 및 Si
Wavenumber Range	: (4000 - 400) cm ⁻¹ (측정별 상이)
Resolution	: 4 cm ⁻¹
Number of Scans	: 20 scans; 측정 지점당 5개의 스펙트럼 누적
Detector	: MCT (Mercury Cadmium Telluride)

표 2. Raman Spectroscopy (*in-situ*, potential-resolved) 측정 조건

Instrument	: AIRsight
Excitation Wavelength	: 532 또는 785 nm (시료의 형광 특성을 고려하여 선택)
Objective Lens	: 50x
Exposure Time	: (5 - 30) s (시스템별 상이)
Wavenumber Range	: (4000 - 150) cm ⁻¹ (532 nm), (3200 - 150) cm ⁻¹ (785 nm)
Detector	: CCD

표 3. EC / PEC Cell 측정 조건

Cell type	: 상용 수용액 분광전기화학 전지
Electrolyte	: 수용액 (0.1 - 1 M KOH, KNO ₃ 또는 KHCO ₃ ; 시스템별 상이) : 외부 전위가변기(Potentiostat)를 통해 제어;
Applied potential	PEC 시스템의 경우 추가로 태양광 시뮬레이터를 적용 (AM 1.5G, 100 mW·cm ⁻²)

■ 분석 과정 및 결과

● EC 반응 메커니즘 규명을 위한 *in-situ* 적외선 분광법

CO₂를 다중탄소(C₂₊) 화합물로 전기환원하려면 중간체의 수명이 매우 짧은 연속적인 C-C 결합 단계를 거쳐야 한다. 특히, 프로판(C₃H₈)은 다른 저급 탄화수소(CO, CH₄, C₂H₄)에 비해 비에너지가 높고 지구온난화지수가 낮아 유망한 재생 에너지 운반체로 주목받아 왔다. C₃H₈의 생산에는 C₃ 결합과 충분한 양성자화가 필요한데, 이를 위해 본 연구에서는 2D-Ti₃C₂T_x MXene에 OD-Cu₂O 나노 입자가 결합되어 합리적으로 설계된 하이브리드 구조(Cu₂O/MXene)를 사용하였다.^[2] CO₂로 포화된 0.1 M KHCO₃ 전해질 내에서 두 전극(Cu₂O, Cu₂O/MXene)에 가역수소전극(RHE) 기준 -1.3 V의 전위를 인가하여 전기화학적 CO₂ 환원 반응(CO₂ Reduction Reaction, 이하 CO₂RR)을 진행하였고, 이 과정에서 생성되는 반응 중간체들을 실시간으로 추적하고자 *in-situ* ATR-FTIR을 도입하였다.

Cu₂O/MXene 헤테로 구조 전극 상에서 얻은 시간 분해 ATR-FTIR 스펙트럼(0 - 20 min)은 여러 핵심 중간체의 변화를 보여주었다. (i) (1560 - 1640) cm⁻¹에서의 비대칭 O-C-O 신축 진동(Cu₂O에 결합된 CO₂ 유래 중간체)은 20분의 전체 반응 기간 동안 지속되었으며, 이는 Cu₂O 사이트에서 CO₂ 중간체가 안정적으로 결합되어 있음을 나타낸다. (ii) (1210 - 1280) cm⁻¹에서의 *COOH(흡착된 CO₂의 양성자화로 인한 초기 중간체); (iii) (1660 - 1740) cm⁻¹에서의 *CHO (CH₄로 이어지는 C₁ 경로); (iv) (820 - 850) cm⁻¹ 및 (940 - 1030) cm⁻¹에서의 H-C=C 피크(C₂H₄를 포함한 알켄 생성물의 증거). (v) 그리고 결정적으로 CO 이합체화 중간체인 *OCCO(1470 - 1530 cm⁻¹)와 *OCCOH (1390 - 1460 cm⁻¹)는 전기분해 반응 시간에 따라 점진적으로 성장하였다. 이러한 C₂ 결합 중간체들이 Cu₂O 상에서 지속적으로 축적되는 현상은, Cu₂O 나노 입자가 *C₂ 중간체들과 강력하게 결합하고 안정화하여 광범위한 탄소 사슬 연장을 위한 촉매 활성 영역을 제공한다는 것을 보여준다. (그림 3 참조)

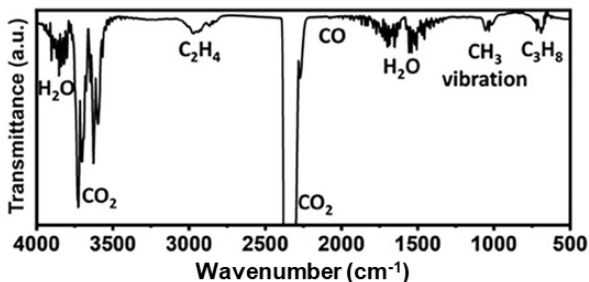


그림 2. Cu₂O/MXene 상의 CO₂ 전기환원 기체 생성물의 FT-IR 스펙트럼

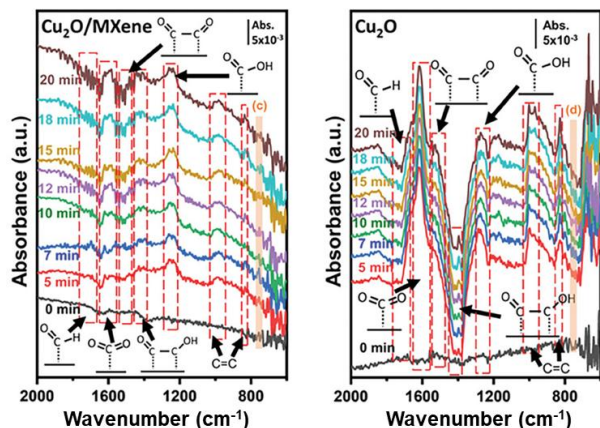


그림 3. 전극에 따른 CO₂RR 시간별 ATR-FTIR 스펙트럼.
Cu₂O/MXene (왼쪽); Cu₂O (오른쪽)

스펙트럼 노이즈에 가려진 약한 C₃ 중간체 신호를 식별하기 위해 (660 - 710) cm⁻¹ 영역에서 ATR-FTIR 스펙트럼의 1차 미분 분석을 수행하였다. C-CH₂-C 구조의 진동에 해당하는 약 690 cm⁻¹ 부근의 추가 피크는 C₃H₈ 생성으로 이어질 수 있는 C₃ 중간체의 지문이며, 이것은 Cu₂O/MXene의 스펙트럼에서 명확하게 관찰되었지만, 순수한 Cu₂O에서는 나타나지 않았다.

이러한 결과는 Cu₂O와 MXene 사이의 계면이 C₂-C₁ 결합의 핵심 부위를 보여주는 직접적인 분광학적 증거이다. Cu₂O는 *C₂ 중간체를 결합하고 보존하며, MXene은 C₃ 결합 단계에 필요한 추가적인 *CO 흡착 영역을 제공한다. 이는 시간 분해 *in-situ* ATR-FTIR이 *ex-situ* 생성물 분석으로는 전혀 검출할 수 없었던 일시적인 C₃ 결합 중간체를 어떻게 포착해 내는지 보여주는 좋은 예시이다. (그림 4 참조)

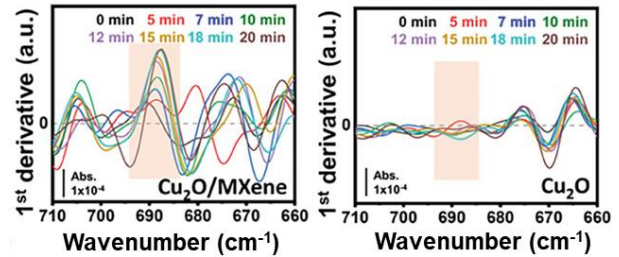


그림 4. (660 - 710) cm⁻¹ 범위에서의 1차 미분 ATR-FTIR 스펙트럼
Cu₂O/MXene (왼쪽); Cu₂O (오른쪽)^[2]

● *In-situ* 라만 분광법을 이용한 전기 촉매의 실시간 구조 변화

음이온 교환막 수전해(Anion Exchange Membrane Water Electrolyzer, 이하 AEMWE)는 지속 가능한 친환경 수소 생산을 위한 유망한 기술로 주목받고 있다. 그러나 귀금속 기반 촉매(Pt, RuO₂)를 보다 저렴한 대체 소재로 전환하면서 수소 발생반응(Hydrogen Evolution Reaction, 이하 HER)과 산소 발생반응(Oxygen Evolution Reaction, 이하 OER) 모두에서 높은 활성 및 내구성을 유지하는 것은 여전히 중요한 과제로 남아있다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 본 연구에서는 AEMWE용 양극능성 전기 촉매로서 결합이 개선된 Ti₃C₂T_x MXene 표면에 결정면 제한 방식으로 에피택셜 성장시킨 NiCoP 나노결정(NiCoP@Ti₃C₂T_x)을 설계하였다.^[3] (그림 5 참조) 또한, HER, OER 과정에서 촉매 표면의 구조적 변화를 추적하기 위해 *in-situ* 라만 분광 분석을 수행하였다. 이때 원래 지지체인 니켈 폼(Ni foam)에서 발생할 수 있는 간섭 신호를 제거하기 위해 촉매가 코팅된 탄소 섬유 전극을 사용하였다.

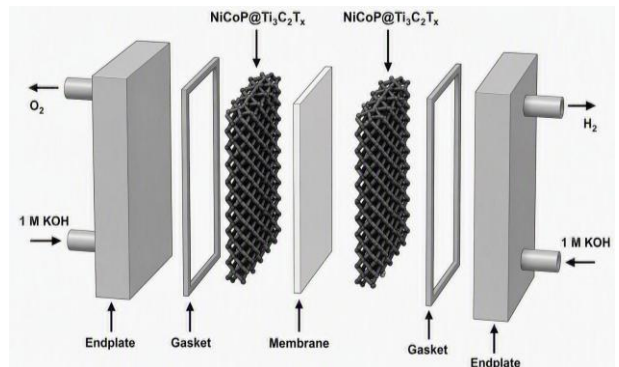


그림 5. 양극능성 NiCoP@Ti₃C₂T_x를 적용한 AEMWE의 사진 및 모식도

HER 과정에서 탄소 섬유 기판은 각각 1304 및 1599 cm⁻¹에서 D 밴드와 G 밴드를 나타내었다. 음극 전위가 증가함에 따라 1640 cm⁻¹ 부근에서 솔더 피크가 나타났는데, 이는 흡착된 물 분자의 H-OH 굽힘 진동에 기인하며, 이 후 물 분자가 해리되어 흡착된 *OH 및 *H 종이 생성됨을 나타낸다. 이는 각각 687 cm⁻¹의 M-OH 밴드와 (750 - 950) cm⁻¹ 영역의 M-H 밴드를 통해 확인할 수 있다. 특히, M-H 밴드는 음극 전위 증가에 따라 920 cm⁻¹에서 824 cm⁻¹로 낮은 파수 방향으로 이동하였는데, 이는 *H의 흡착 강도가 약화되었음을 직접적으로 보여준다. 이것은 *H 탈착 속도가 최적화되었음을 나타내며, 결과적으로 NiCoP@Ti₃C₂T_x의 높은 HER 활성을 뒷받침하는 증거가 될 수 있다. (그림 6 참조)

양극 OER 조건에서는 양극 전위를 인가함에 따라 477 및 682 cm⁻¹에서 각각 M-O의 E_g 및 A_{1g} 진동에 해당하는 두 개의 밴드가 나타났으며, 추가적으로 613 cm⁻¹에서는 M-OH의 E_g 진동에 기인하는 밴드가 관찰되었다. 전위를 0.9 V에서 1.3 V (vs. RHE)까지 증가시키기에 따라 E_g 및 A_{1g}의 M-O 밴드는 점진적으로 높은 파수 영역으로 이동했는데, 이는 촉매 활성 중인 M-OOH(옥시수산화물) 상이 그 위치에 생성된 것과 일치한다.

또한, A_{1g} M-O 밴드는 1.0 V (vs. RHE) 이상에서 682 cm^{-1} 에서 690 cm^{-1} 로 이동하였고, 1.2 V (vs. RHE) 이상에서는 약 677 cm^{-1} 부근에서 솔더 피크가 점차 강해지는 현상이 관찰되었다. 이는 Co가 Ni보다 먼저 더 높은 산화상태로 상전이 하여 OER 반응을 촉진함을 의미한다. 이러한 *in-situ* 라만 분석 결과는 *ex-situ* 분석만으로는 얻을 수 없었던, 작동 조건하에 NiCoP 표면이 인화물 상태에서 옥시수산화물로 동적으로 재구성됨을 직접적으로 입증한다. 또한 AIRsight 플랫폼을 통해 전체 실험 과정 동안 동일한 전극 위치에서 일어나는 전위별 변환 과정을 정밀하게 추적할 수 있음을 보여준다. (그림 6 참조)

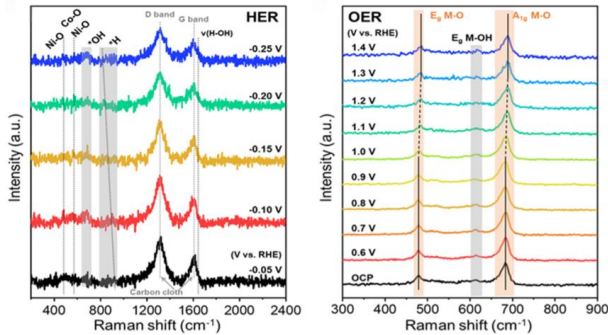


그림 6. HER(왼쪽) 및 OER(오른쪽) 작동 조건에서 다양한 인가 전위에 따른 NiCoP@Ti₃C₂T_x의 *in-situ* 라만 스펙트럼^[3]

■ 결론

AIRsight 적외선/라만 현미경은 FTIR(IRTracer-100 model)과 결합되어 수용액 전해질 내 전기화학 및 광전기화학 촉매/전극 시스템의 오퍼란도 특성 분석에 적용되었다. 본 연구에서는 CO₂RR과 AEMWE를 다루며, 에너지 변환 응용 분야 전반에 걸쳐 해당 플랫폼의 폭넓은 적용 가능성을 입증하였다.

본 연구 전반에서 세 가지 핵심 기능이 중요한 역할을 하였다. 첫째, 시간 분해 *in-situ* ATR-FTIR은 반응 후 분석으로는 접근하기 어려운 일시적인 표면 흡착 중간체를 포착하였으며, 여기에는 CO₂RR을 통한 프로판 생성 과정에서의 *C₂-*C₁ 결합 중간체가 포함된다. 둘째, 가변전위 *in-situ* 라만 분광법을 통해 OER 과정에서 Co가 Ni보다 먼저 상전이를 일으키며 NiCoP@Ti₃C₂T_x 표면이 인화물에서 촉매 활성 옥시수산화물로 동적 재구성되는 과정을 확인하였다. 또한 HER 과정에서는 물 흡착과 *H 탈착 반응을 동시에 추적하였다. 셋째, 스테이지 이동 없이 동일한 전극 영역에서 적외선과 라만 신호를 함께 획득함으로써, 단일 측정 플랫폼에서 표면 반응 중간체와 촉매 구조 동역학 간의 직접적인 상관관계 분석을 가능하게 하였다.

이러한 결과는 AIRsight가 복잡한 전기화학 촉매 시스템을 메커니즘 수준에서 실시간으로 이해할 수 있게 하는 강력한 분석 기기이며, 차세대 에너지 변환 응용 분야에서 데이터 기반 설계에 활용 가능성을 보여준다.

■ 참고문헌

- [1] Phu, Thi Kim Cuong, et al. "Conformal surface intensive doping of low-valence Bi on Cu₂O for highly efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia production." *Materials Today* 76 (2024): 52-63.
- [2] Kim, Jun Young, et al. "Proton-Coupled Electron Transfer on Cu₂O/Ti₃C₂T_x MXene for Propane (C₃H₈) Synthesis from Electrochemical CO₂ Reduction." *Advanced Science* 11.39 (2024): 2405154.
- [3] Hong, Won Tae, et al. "Epitaxially grown bimetallic phosphide with high activity and durability for bifunctional alkaline anion exchange membrane water electrolysis." *Advanced Functional Materials* 36.16 (2026): e21020.
- [4] Li, Yuankai, et al. "Highly selective photoelectrochemical glycerol valorization toward lactic acid with low-valence bimetallic overlayer on CuWO₄." *ACS Energy Letters* 10.5 (2025): 2305-2314.
- [5] Roh, Seung Hun, et al. "Plasmon induced field amplification for enhancing photoelectrochemical oxidative valorization." *Applied Catalysis B: Environment and Energy* 378 (2025): 125600.

<감사의 글>

본 어플리케이션 뉴스는 성균관대학교(SKKU) 에너지 나노재료·소자 연구실(ENDL)의 김정규 교수님, 홍원태 연구원님께서 IRTracer-100/AIRsight 시스템을 활용해 진행한 연구 자료를 제공 받아 작성되었으며, 해당 연구실의 허가를 받아 발행하였습니다. 귀중한 자료 제공에 진심으로 감사드립니다.



SHIMADZU

Shimadzu Corporation
www.shimadzu.com/an/

Shimadzu Scientific Korea
www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures.

This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.
The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. See <http://www.shimadzu.com/about/trademarks/index.html> for details.
Third party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®".
Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.
The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.

SSK-FTIR-2601

First Edition: Oct. 2026