

건식 공정에서 자발적 환원 반응에 의한 AEM 수전해용 Fe-Ni 나노 촉매 제조 및 특성

이재영¹ · 이흥기^{1,2†}

¹우석대학교 수소연료전지 부품 및 응용기술 지역혁신센터, ²우석대학교 에너지전기공학과

Preparation and Characterization of Fe-Ni Nanocatalyst for AEM Electrolysis via Spontaneous Reduction Reaction in Dry Process

JAEOYOUNG LEE¹, HONGKI LEE^{1,2†}

¹Hydrogen Fuel Cell Regional Innovation Center, Woosuk University, 151 Dunsan 1-ro, Bongdong-eup, Wanju 55315, Korea

²Department of Energy & Electrical Engineering, Woosuk University, 66 Daehak-ro, Jincheon-eup, Jincheon 27841, Korea

[†]Corresponding author :
hongkil@woosuk.ac.kr

Received 15 February, 2024

Revised 6 March, 2024

Accepted 19 April, 2024

Abstract >> Fe-Ni nanocatalysts loaded on carbon black were prepared via spontaneous reduction reaction of iron (II) acetylacetonate and nickel (II) acetylacetonate in dry process. Their morphology and elemental analysis were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy (TEM), and energy dispersive X-ray analyzer. The loading weight of the nanocatalysts was measured by thermogravimetric analyze and the surface area was measured by BET analysis. TEM observation showed that Fe and Ni nanoparticles was well dispersed on the carbon black and their average particle size was 4.82 nm. The loading weight of Fe-Ni nanocatalysts on the carbon black was 6.83-7.32 wt%, and the value increased with increasing iron (II) acetylacetonate content. As the Fe-Ni loading weight increased, the specific surface area decreased significantly by more than 50%, because Fe-Ni nanoparticles block the micropores of carbon black. I-V characteristics showed that water electrolysis performance increased with increasing Ni nanocatalyst content.

Key words : AEM water electrolysis(AEM 수전해), Fe nanocatalyst(철 나노촉매), Ni nanocatalyst(니켈 나노촉매), Dry process(건식법)

1. 서론

대기 중 CO₂ 농도는 지난 100년 동안 급격히 증가하였다. 수천 년 동안 유지되던 CO₂ 농도는 산업 혁명이 시작되고 난 뒤 1850년에 약 280-300 ppm 수준

에서 2017년 406 ppm으로 증가하였다. 2022년 CO₂ 농도는 전년보다 2.13 ppm 증가한 417.06 ppm을 기록해 산업화 이전보다 50% 더 높은 수준의 수치가 되었다. CO₂ 농도 증가율은 2013년 이후로 11년 연속 2 ppm 이상 높아지고 있으며 미국해양대기청(National

Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA)에 따르면 CO₂ 농도 관측 이래 지난 65년간 이렇게 긴 상승세가 이어진 적은 없다고 한다^{1,4)}. CO₂는 온실가스로 작용하여 지구 평균 표면 온도 상승에 크게 기여하게 된다. 1880년 대비 2012년 지구 평균 기온은 0.85°C 증가했으며 2022년에는 1880년 대비 1.15°C 증가하였고 1850년 이후 지구 온도는 계속해서 따뜻해지고 있다. 이 기온 상승은 겉보기에는 매우 완만하게 진행되고 있는 것처럼 보이지만 그 결과 폭염, 태풍, 홍수, 국지적 폭우 등 전 지구적인 극단적 기상 현상이 더 흔히 발생하고 있다⁵⁻⁷⁾.

현대 사회가 고도화됨에 따라 에너지 수요는 급증하고 있으며 특히 중국, 인도 등을 비롯한 많은 국가들의 산업화에 따라 세계 총 에너지 소비량은 기하급수적으로 증가하고 있다. 따라서 화석연료에 기반을 두고 구축된 현대 사회는 더 많은 탄소 에너지를 소비하고 있으며 이에 따라 지구 온난화를 유발하는 CO₂ 발생 문제도 날로 심각해지고 있다. 그러므로 지구 온난화 문제를 해결하기 위해서는 새로운 에너지원의 개발이 더욱 중요해지고 있다. 또한 화석연료의 지역적인 편중성 및 유한성 문제도 새로운 에너지원의 개발 필요성을 높이고 있다⁸⁻¹⁰⁾.

탄소 에너지를 대체하는 새로운 에너지원으로 수소를 들 수 있다. 수소는 에너지 밀도가 140 MJ/kg이며 전형적인 고체 연료의 에너지 밀도인 50 MJ/kg보다 2배 이상 높다. 수소를 사용하는 연료전지는 수소가 갖는 화학 에너지를 전기 에너지로 변환하는 과정에서 이산화탄소 배출 없이 부산물로 물을 배출하기 때문에 온실 효과를 감소시킬 수 있다. 따라서 수소 수요가 지속적으로 증가하게 될 것이다^{11,12)}. 다양한 수소 생산 방법들이 개발되고 있다. 특히 수전해 방법은 CO₂를 전혀 배출하지 않으면서 수소를 생산하는 그린수소 제조 방법이다. 수전해 공정에서는 직류 전기를 사용하며 지속 가능한 태양광, 풍력과 같은 신재생 에너지와 연계하여 활용되고 있다.

음이온 교환막(anion exchange membrane, AEM) 수전해 장치에서 물분자의 분해에 의해 2분자의 수소(H₂)와 1분자의 산소(O₂)가 생성되며 그 생성 메커

니즘은 다음과 같다^{13,14)}. 먼저 캐소드 촉매층에서 2개의 전자가 2분자의 H₂O에 공급되면 1분자의 H₂와 2개의 OH⁻ 이온이 생성된다. 이후 생성된 H₂ 분자들은 캐소드 촉매층에서 분리되어 기포 형태로 방출된다. 캐소드 촉매층에서 생성된 2개의 OH⁻ 이온은 AEM을 통해 애노드 촉매층으로 이동하여 1/2분자의 O₂와 1분자의 H₂O 및 2개의 전자를 생성한다. 마지막으로 생성된 O₂는 애노드 촉매층에서 분리되어 기포 형태로 방출된다.

캐소드 측의 수소 발생 반응(hydrogen emission reaction, HER) 촉매로 Pt와 같은 귀금속이 가장 우수한 것으로 알려져 있지만 산성 조건에서 작동하는 양이온 교환막(proton exchange membrane, PEM) 수전해와는 달리 AEM 수전해에서는 Ni, Fe, Co 등과 같은 저가의 전이금속도 촉매로 사용될 수 있다¹⁵⁻¹⁸⁾. 최근에는 Ni를 주로 사용하는 연구들이 많이 이루어지고 있는데, Pt 촉매의 사용량을 낮추기 위해서 Ni를 도핑하거나 금속 유기 골격체(metal organic framework)에 Ni 나노 촉매를 도입하는 연구가 많이 수행되고 있다. 본 연구에서는 AEM 수전해 장치의 캐소드에서 사용될 수 있는 Fe-Ni 혼합 촉매를 제조하기 위해 Fe와 Ni 전구체를 건식법에 의해 자발적 환원 반응^{19,20)}을 사용하였고 그 촉매 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

금속 전구체를 건식법에 의해 고온에서 자발적 환원시켜서 Fe-Ni 혼합 촉매를 제조하기 위해 iron (II) acetylacetonate (Fe[acac]₂; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)와 nickel (II) acetylacetonate (Ni[acac]₂; Sigma-Aldrich)를 구입하였다. 해당 물질의 화학적 구조는 Fig. 1과 같다. 촉매 담지체로 사용된 카본블랙은 Vulcan XC-72 (Cabot Switzerland GmbH, Schaffhausen, Switzerland)이고 음이온 아이노머는 4차 암모늄염을 갖는 폴리아로마틱 폴리머가 10% 농도로 N-methylpyrrolidone에 용해되어 있는 Fumion FAA-3-

SOLUT-10 (Fumatech, Bietigheim-Bissingen, Germany) 제품을 사용하였다. 캐소드 전극 제조를 위한 기체 확산층은 GDL-CT (Fuel Cells Etc, Bryan, TX, USA)를 사용하였고 애노드 측 기체 확산 전극은 2 mg/cm² platinum black-cloth (WIS1009) 제품(Fuel Cells Etc)을 사용하였다. 음이온 전해질 막은 Fumapem FAA-3-PK-75 제품(Fumatech)을 사용하였다.

2.2 Fe-Ni 혼합 촉매 제조

카본블랙 20 g에 음이온 아이노머, 1 g의 Fumion FAA-3-SOLUT-10과 Fe(acac)₂과 Ni(acac)₂ 혼합 전구체 20 g을 균일하게 혼합한 후 180°C에서 30분 동안 유지하였다. 이때 Fe(acac)₂ 및 Ni(acac)₂의 혼합비는 Table 1에서와 같이 다양한 비율로 혼합하였다. 이 과정에서 금속 전구체들은 승화되어 카본블랙 층 사이로 침투한 후 자발적으로 환원되어 금속 나노 입자로 변환되어 카본블랙 표면 부근에 부착된다. 여기에 아세톤 10 g을 더해 미반응 금속 전구체들을 용해시킨 뒤 감압 여과시킨다. 이를 아세톤으로 2회 더 세척 후 여과한다. 이어서 50°C에서 5시간 건조 후 150°C의 질소 분위기에서 30분 처리하고 데시케이

터에 보관하였다.

2.3 전극 및 MEA 제작

캐소드 측 전극에 사용될 촉매 슬러리를 제조하기 위해서 iso-propyl alcohol과 증류수가 9:1의 중량비로 혼합된 수용액 25 g에 2.2절에서 제조된 금속 나노 촉매/카본블랙 18 g을 넣고 호모지나이저를 사용하여 1시간 동안 혼합하였다. 여기에 음이온 아이노머 용액 1 g과 에틸렌글리콜 6 g을 넣고 30분 더 교반하여 촉매 슬러리를 제조하였다. Gas diffusion layer (GDL) 위에 촉매량이 0.4 mg/cm²이 되도록 직접 바코팅한 후 실온에서 24시간 건조하고 130°C 질소 분위기에서 30분 소결하여 캐소드 전극을 제작하였다. 애노드 전극은 Fuel Cells Etc사의 제품을 그대로 사용하였다. 제작된 전극을 2×2 cm²로 커팅한 후 AEM 막을 사이에 두고 130°C에서 2분간 100기압의 압력으로 압착하여 membrane electrode assembly (MEA)를 제작하였다. 제작된 MEA를 티타늄 메쉬를 포함한 단전지 셀에 조립하여 테스트하였다.

2.4 수전해 셀 테스트

수전해 셀 테스트를 위하여 물 공급부와 전력 공급 장치를 연결하고 일정 전류하에서 전압을 측정하였다. 전압의 측정은 전류를 원하는 수준으로 조절하고 전압이 안정된 후 기록하였다. 테스트는 상온, 상압 조건에서 수행하였고 증류수, 산소, 수소는 자체 대류에 의해 순환되게 하였다.

2.5 기기 및 특성 분석

제조된 Fe-Ni/카본블랙 촉매의 모폴로지 및 원소 조성을 분석하기 위해서 전계 방사형 주사 전자현미경[FE-SEM], JMS-6701F; JEOL, Akishima, Japan)과 에너지 분산 X-선 분광 분석기(energy-dispersive X-ray spectroscopy [EDS], JED-2300; JEOL)를 사용하였다. 가속 전압은 15 kV이었다. 또한 Fe-Ni 나노 촉매의 형

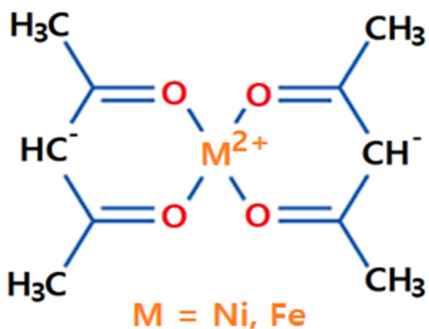


Fig. 1. Chemical structures for metallic precursors

Table 1. Weight ratio of catalyst precursors

Metallic precursors	Weight fraction					
	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.0
Fe(acac) ₂	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.0
Ni(acac) ₂	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

상 및 크기를 확인하기 위해 Fe-Ni/카본블랙을 200 kV의 가속 전압에서 고분해 투과 전자현미경(high-resolution transmission electron microscopy [HR-TEM], S-4100; Hitachi, Chiyoda, Japan)를 사용하여 관찰하였다. Fe-Ni 나노 촉매의 담지량을 평가하기 위해서 상온에서 800°C까지 열중량 분석(thermogravimetric analysis [TGA], TherMax500; Thermo Fischer, Waltham, MA, USA)을 실시하였다. 10 mg 정도의 Fe-Ni/카본블랙 샘플을 TGA 장치에 넣고 실온에서 800°C까지 10°C/min의 속도로 온도를 올리면서 열중량 분석하였고 이때 20 mL/min의 유속으로 공기를 흘려주었다. 그리고 제조된 Fe-Ni/카본블랙 촉매의 비표면적을 측정하기 위해서 비표면적 측정장비(Brunauer-Emmett-Teller [BET] analysis, ASAP 2020; Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA)를 사용하였다. 그리고 촉매층과 물의 친화성을 평가하기 위해서 등적 증기 흡착기(DVS Advantage-1; Surface Measurement Systems, Wembley, UK)를 사용하여 25°C, 상대습도 95%RH에서 200분 동안의 흡습량을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Fe(acac)₂와 Ni(acac)₂가 자발적으로 환원되어 Fe와 Ni 금속 촉매로 전환되는 것을 확인하기 위해서 다양한 중량비로 제조된 Fe-Ni/카본블랙 촉매의 모폴로지를 SEM으로 관찰한 사진이다. 또한 다양한 중량비로 제조된 촉매들의 원소 조성을 확인하기 위해 EDS 분석하였고 이 결과들은 Fig. 3에 나타내었다. 분석 결과 Fe와 Ni 단독 또는 Fe-Ni 혼합 촉매에 관계없이 카본블랙의 형상에는 변화가 없었다.

EDS 분석 결과 Fe 전구체 및 Ni 전구체는 모두 환원되어 금속 상태의 Fe 및 Ni 단독 또는 혼합 촉매의 특성 피크가 관찰되었고 금속 전구체 중의 카르복시기에 기인하는 산소 특성 피크는 전혀 검출되지 않았다. 이것은 금속 전구체 중 일부가 환원되어 카본블랙 층간에서 결정핵을 형성하며 이후 주변의 금속 전구체 분자들이 확산에 의해 결정핵 표면으로 이동

하여 연속적으로 환원이 일어나면서 금속 나노 촉매 입자로 성장하게 되기 때문이다. EDS 분석을 통해서 금속 전구체로부터 제조된 촉매 중의 Fe와 Ni의 원소 조성비를 Table 2에 나타내었다. 이를 통해 금속 전구체 혼합비에 비례하여 Fe와 Ni의 혼합비가 비례함을 확인하였다.

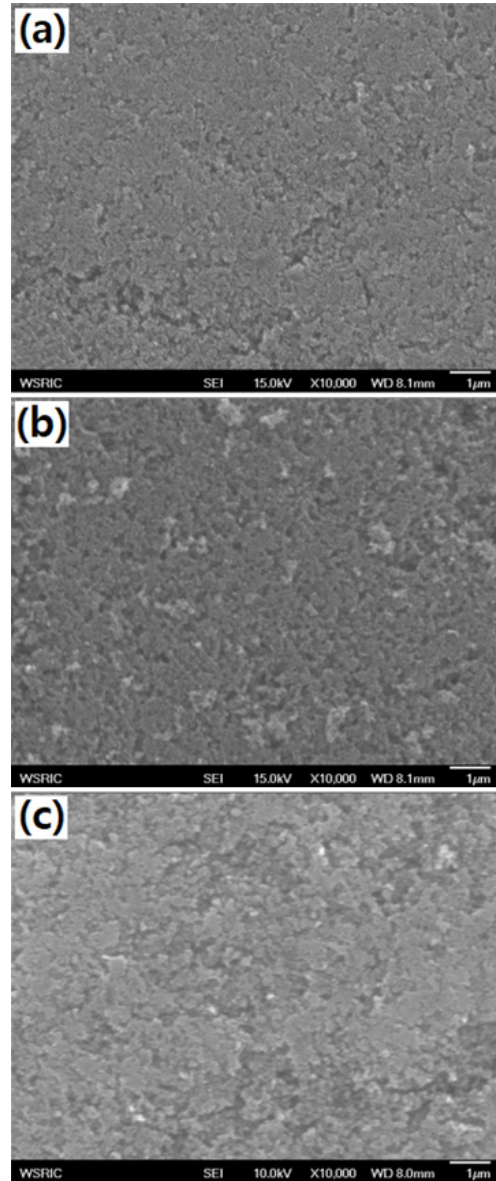


Fig. 2. SEM images for Fe-Ni/carbon black catalysts. Mixing ratios of Fe(acac)₂ and Ni(acac)₂ were (a) 1.0:0.0, (b) 0.6:0.4, and (c) 0.0:1.0, respectively

Fig. 4는 카본블랙에 부착된 Fe-Ni 금속 촉매 담지량을 평가하기 위한 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다. Fe는 150°C 정도의 낮은 온도의 공기 분위기에서도 산화가 잘 일어나며 Ni는 590°C 정도의 공기 분위기에서 산화가 일어난다. 그렇지만 탄소가 존재하는 조건에서는 환원 반응이 동시에 일어나게 된다. 따라서 탄소가 존재하는 분위기에서는 금속의 산화에 의한 열중량 증가가 관찰되지 않는다. Fig. 4의 열중량 곡선을 보면 카본블랙이 산화되면서 CO₂ 형태로 모두 제거되면서 중량이 급속히 감소하다가 카본블랙이 모두 제거되면 오히려 금속 촉매들이 산화되면서 중량이 약간 증가한다. 따라서 금속 촉매 담지량은 중량 감소가 더 이상 없는 구간, 즉 금속 촉매의

산화에 의해 중량이 일어나기 시작하는 지점에서의 잔류 중량으로 평가하였으며 그 값을 Table 3에 나타내었다. 카본블랙 표면에 부착된 Fe, Ni 및 Fe-Ni 촉매 담지량은 6.83-7.32 wt% 정도였으며 Fe 전구체 함량이 높을수록 담지량이 증가하였다.

Fig. 5는 카본블랙 표면에 담지된 Fe-Ni 나노 촉매를 HR-TEM으로 관찰한 사진이다. 이를 보면 구형에 가까운 나노 입자들이 전반적으로 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 환원된 Fe 및 Ni 금속 원소들이 나노 입자 형태의 촉매를 구성하고 있는 것을 보여 주며 180°C에서 acetylacetonate계 금속 전구체를 30분 동안 유지하면 별도의 환원제 추가 없이

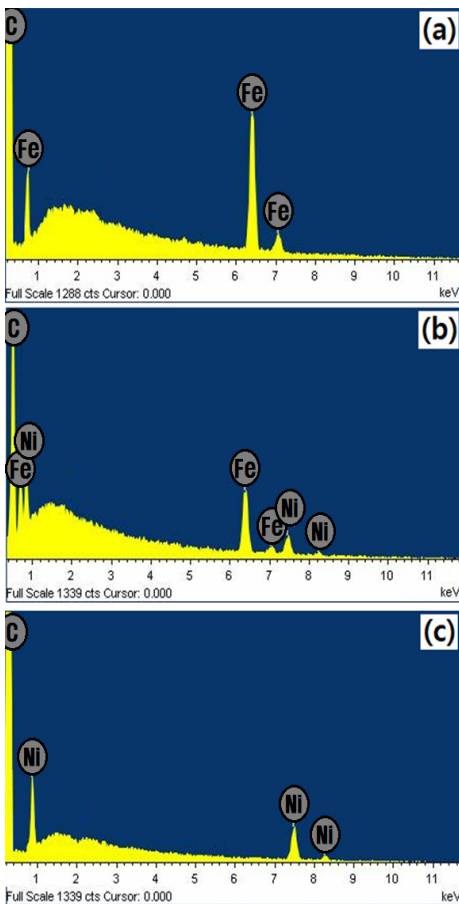


Fig. 3. EDS spectra for Fe-Ni/carbon black catalysts. Mixing ratios of Fe(acac)₂ and Ni(acac)₂ were (a) 1.0:0.0, (b) 0.6:0.4, and (c) 0.0:1.0, respectively

Table 2. Elemental ratios of Fe:Ni synthesized from various mixing ratios of metallic precursors

Mixing ratios of Fe(acac) ₂ and Ni(acac) ₂	Elemental ratio	
	Fe	Ni
1.0 : 0.0	1.00	0.00
0.8 : 0.2	0.75	0.25
0.6 : 0.4	0.51	0.49
0.4 : 0.6	0.42	0.58
0.2 : 0.8	0.26	0.74
0.0 : 1.0	0.00	1.00

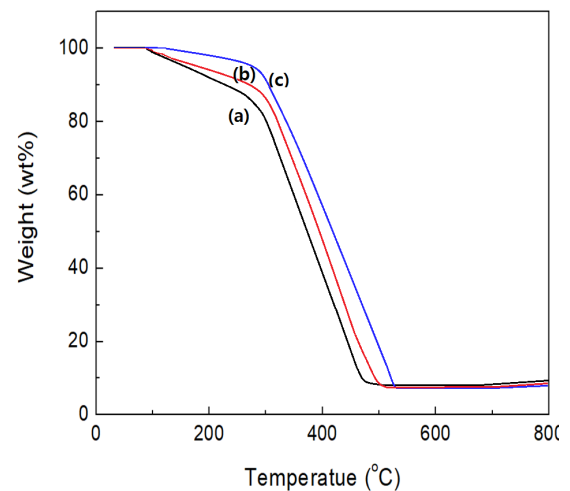


Fig. 4. TGA curves for Fe-Ni/carbon black catalysts. Mixing ratios of Fe(acac)₂ and Ni(acac)₂ were (a) 1.0:0.0, (b) 0.6:0.4, and (c) 0.0:1.0, respectively

도 금속 나노 촉매를 제조할 수 있다는 것을 의미한다. 나노 입자의 크기를 측정하기 위해서 고배율로 관찰하였으며 image analyzer에 의해 분석된 입자 크기 평균값은 4.82 nm이었다.

Fig. 6은 촉매 담지체로 사용된 카본블랙(Fig. 6[a])과 다양한 조성비의 Fe-Ni(Fig. 6[b]-[d])가 담지된 카본블랙의 BET 흡착 등온선 결과들을 나타낸 것이다. 각각의 시료에 대한 BET 비표면적 결과를 Table 4에 정리하여 나타내었다. 카본블랙 자체의 BET 비표면적은 214.8 m²/g이고 Fe-Ni 담지량이 증가함에 따라 비표면적은 크게 감소하였다. 금속 나노 입자 담지량이 가장 높은 Fe 나노 입자만 도입된 경우의 BET 비표면적은 109.1 m²/g으로 카본블랙 자체의 비표면적보다 49.2% 감소된 결과를 나타내었다. 이것은 Fe(acac)₂ 및 Ni(acac)₂ 화합물이 자발적으로 환원되어 생성된 금속 나노 입자들이 카본블랙의 기공 입구를 막음으

Table 3. Loading weights of Fe-Ni catalysts on carbon black synthesized from various mixing ratios of metallic precursors

Mixing ratios of Fe(acac) ₂ and Ni(acac) ₂	Loading weight of Fe-Ni catalysts (wt%)
1.0 : 0.0	7.32
0.8 : 0.2	7.28
0.6 : 0.4	7.11
0.4 : 0.6	7.02
0.2 : 0.8	6.94
0.0 : 1.0	6.83

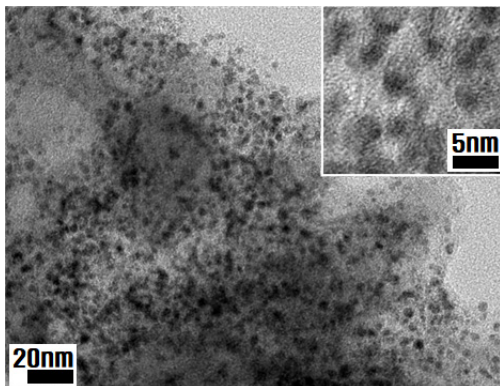


Fig. 5. TEM image for Fe-Ni/carbon black catalyst. Mixing ratio of Fe(acac)₂ and Ni(acac)₂ was 0.6:0.4

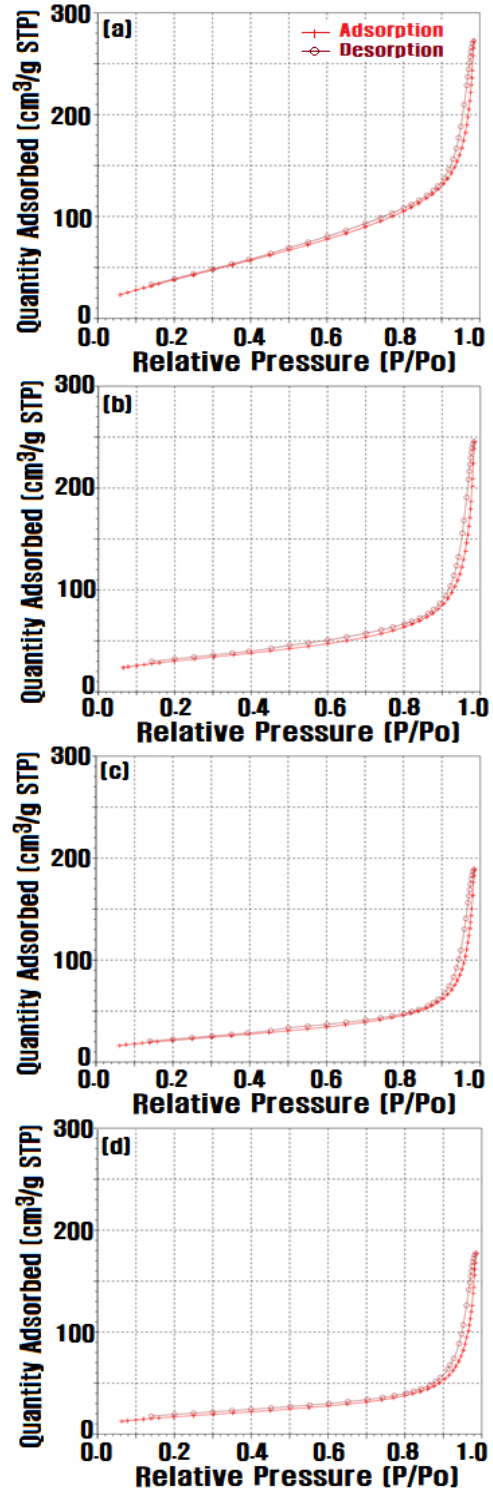


Fig. 6. BET hysteresis curves for (a) carbon black and (b)-(d) Fe-Ni/carbon black. Mixing ratios of Fe(acac)₂ and Ni(acac)₂ were (b) 1.0:0.0, (c) 0.6:0.4, and (d) 0.0:1.0, respectively

로서 비표면적이 절반 이상 감소하였기 때문에 판단된다. EDS 분석 결과를 보면 Fe 나노 입자 생성 속도가 Ni 나노 입자 생성 속도보다 빠르기 때문에 Fe 나노 입자 함량이 Ni 나노 입자 함량에 비해 높게 나타난다. 따라서 Fe 함량이 높을수록 비표면적이 감소하는 것이다. Fe 및 Ni 금속 나노 입자에 의한 기공의 막힘 현상을 확인하기 위해서 Fig. 7에서와 같이 기공 크기별 비표면적의 변화를 비교하여 나타내었다. 기공 크기별 비표면적 분포를 분석한 결과 대부분의 기공은 메조 크기(직경 2-50 nm)를 가지며, 비표면적의 감소는 주로 20 nm 이하의 지름 크기를 갖는 기공들의 비표면적이 크게 감소하였다. 이것은 평균 입자 사이즈가 4.82 nm 크기인 Fe 및 Ni 금속 촉매들이 기공 입구를 막기 때문인 것으로 판단된다. 특히 Fe 생성 속도가 더 크기 때문에 더 많은 Fe 나노 입자가 생성되면서 더 많은 기공 입구가 막히기 때문에 BET 비표면적의 감소 효과가 더 크게 나타났다. 50 nm 이상의 지름 크기를 갖는 기공의 표면적은 큰 변화가 없었다.

수전해 효율을 높이기 위해서는 수전해 장치에 사용되는 촉매층과 물의 친화성이 높아야 한다. 즉 물이 캐소드 측의 촉매층에 쉽게 침투한 후 2분자의 물이 분해되어 1분자의 H₂와 2개의 OH⁻ 이온을 생성하고 OH⁻ 이온은 음이온 막을 통해 애노드 측으로 전달된 후 1분자의 H₂O과 1/2 분자의 O₂를 생성한다. 따라서 제조된 Fe-Ni/카본블랙 촉매의 흡습 특성을 평가하기 위해 dynamic vapor sorption (DVS) 장치

Table 4. BET surface of Fe-Ni catalysts on carbon black synthesized from various mixing ratios of metallic precursors

Mixing ratios of Fe(acac) ₃ and Ni(acac) ₂	BET surface area (m ² /g)
Carbon black	214.8
1.0 : 0.0	109.1
0.8 : 0.2	82.8
0.6 : 0.4	77.3
0.4 : 0.6	72.4
0.2 : 0.8	66.6
0.0 : 1.0	62.1

를 사용하여 25°C, 상대습도 95 %RH에서의 흡습량을 평가하였다. Fig. 8은 지지체로 사용된 카본블랙 (Fig. 8[a])과 다양한 조성비의 Fe-Ni 담지 카본블랙 (Fig. 8[b]-[d])의 흡습 특성 곡선이다. 200분 동안 흡수된 흡습량은 Table 5에 나타내었다. 카본블랙 자체의 흡습량은 8.85 wt%이고, 금속 나노 입자 담지량이 가장 높은 Fe(acac)₃:Ni(acac)₂=1.0:0인 경우, 즉 Fe 나노 입자만 도입된 경우의 흡습량은 8.05 wt%로 카본블랙 자체의 비표면적 대비 9.0% 정도 감소된 결과를 보여 준다. 그리고 Ni 금속 촉매 함량이 증가함

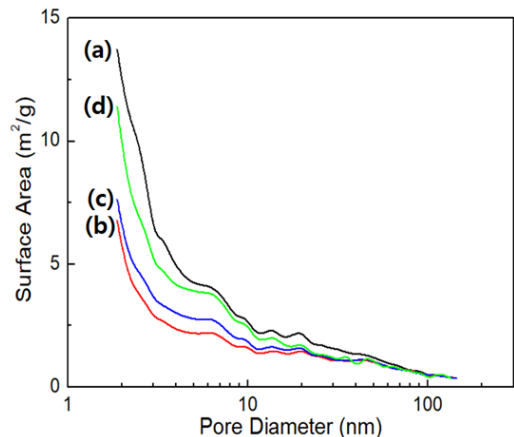


Fig. 7. Surface area vs. pore diameter for (a) carbon black and (b)-(g) Fe-Ni/carbon black. Mixing ratios of Fe(acac)₃ and Ni(acac)₂ were (b) 1.0:0.0, (c) 0.6:0.4, and (d) 0.0:1.0, respectively

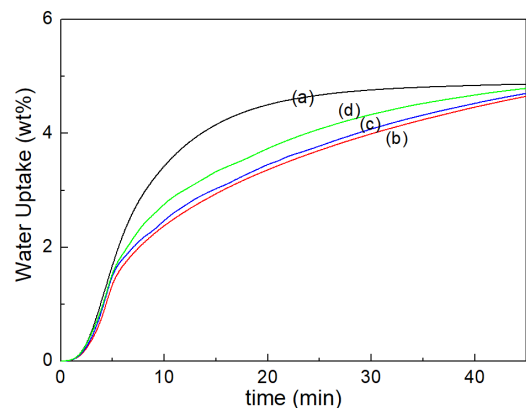


Fig. 8. Water uptake curves for (a) carbon black and (b)-(g) Fe-Ni/carbon black. Mixing ratios of Fe(acac)₃ and Ni(acac)₂ were (b) 1.0:0.0, (c) 0.6:0.4, and (d) 0.0:1.0, respectively

에 따라 흡습량은 점점 감소하였으며 Ni 나노 입자만 도입된 경우의 흡습량은 4.83 wt%로 카본블랙 자체의 비표면적 대비 45.4% 감소된 결과를 보여 준다. 카본블랙 시료에서 초기에는 매우 빠른 속도로 흡습되다가 시간이 지날수록 흡습 속도가 감소하며 어느 순간이 지나면 더 이상 수분을 흡습하지 못하고 포화된다. 금속 입자들이 도입된 시료에서도 비슷한 양상으로 수분이 흡수되었는데 카본블랙에 비해 완만하고 느리게 증가하였다. 이것은 금속 나노 입자들이 기공 내에 생성되어 물분자들이 기공 내로 침투해 들어가는 것을 방해하기 때문이다. 특히 금속 함량이 증가할수록 기공이 더 많이 막히기 때문에 흡습 속도가 크게 감소하였다.

Fig. 9는 다양한 조성의 Fe-Ni/카본블랙 촉매를 사용하여 제작한 수전해 셀의 I-V 특성을 나타낸다. Ni 촉매만 사용한 경우 전압 1.8 V에서의 전류 밀도는 186.8 mA/cm²였고 Fe 촉매만 사용한 경우 전압 1.8 V에서의 전류 밀도는 84.7 mA/cm²였다. Fe-Ni/카본블랙 시스템에서 Ni 촉매의 함량이 증가함에 따라 전류 밀도가 증가하였다. 이는 Ni의 촉매 특성이 Fe에 비해 훨씬 우수하기 때문이다. 또한 Fe 로딩량이 Ni 로딩량에 비해 훨씬 많음에도 불구하고 촉매 활성이 더 낮은 이유는 금속 입자들이 카본블랙의 기공을 막음으로써 내부에 있는 촉매들이 수전해에 기여하지 못하기 때문으로 판단된다. 특히 Fe 함량이 높은 경우에는 BET 비표면적이 더 작아지기 때문에

Fe 촉매의 기여도가 크게 감소한다. 따라서 Fe 및 Ni 나노 촉매 크기를 더 작게 설계할 필요가 있다. 또한 부차량을 약간 줄여서 카본블랙 미세 기공의 막힘을 방지함으로써 촉매 활성을 개선하는 연구를 수행할 필요가 있다.

4. 결론

본 연구에서는 건식 공정에 의해 금속 전구체들의 자발적 환원 반응을 이용하여 Fe-Ni/카본블랙 촉매를 제조하였으며 그 특성은 다음과 같다. 카본블랙 표면에 부착된 Fe-Ni 촉매량은 6.83-7.32 wt% 정도였으며 Fe 전구체 함량이 증가할수록 담지량이 증가하였다. 구형의 Fe 및 Ni 나노 입자들은 카본블랙 표면 영역에 비교적 고르게 분산되어 있으며 나노 입자 평균 사이즈는 4.82 nm이었다. 금속 나노 입자가 담지되지 않은 카본블랙 자체의 BET 비표면적은 214.8 m²/g이고 금속 나노 입자가 도입된 경우에는 비표면적 값이 50% 이상 매우 크게 감소하였다. 이것은 금속 나노 촉매 입자들이 카본블랙의 기공 입구를 막기 때문이며 이로 인해서 기공 내부에 생성된 금속 촉매들의 촉매 활성이 저하되었다. 수전해

Table 5. Water uptake amount of Fe-Ni catalysts on carbon black synthesized from various mixing ratios of metallic precursors

Mixing ratios of Fe(acac) ₂ and Ni(acac) ₂	Water uptake amount (wt%)
Carbon black	8.85
1.0 : 0.0	8.05
0.8 : 0.2	7.86
0.6 : 0.4	6.41
0.4 : 0.6	6.02
0.2 : 0.8	5.82
0.0 : 1.0	4.83

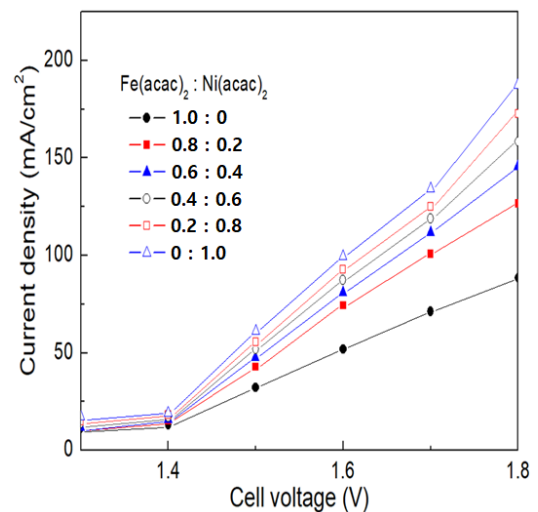


Fig. 9. Voltage vs. current performances for AEM water electrolysis cell

촉매층과 H₂O의 친화성을 평가하기 위해 DVS 분석을 하였다. 분석 결과 금속 나노 입자가 담지량이 증가할수록 H₂O의 흡습량은 감소하였으며 이것은 금속 나노 촉매 입자들이 카본블랙의 기공 입구를 막기 때문이다. Fe-Ni/카본블랙 시스템의 I-V 특성에서 Ni 나노 촉매의 함량이 증가할수록 물의 전기분해 특성이 증가하였으며 이는 Ni 촉매의 활성이 Fe 촉매의 활성보다 우수하기 때문이다.

후 기

이 논문은 2023년도 RIS 에너지 신산업 사업단의 연구비 지원을 받아 수행된 연구임.

References

1. J. Chi and H. Yu, "Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 39, No. 3, 2018, pp. 390-394, doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8).
2. World Meteorological Organization (WMO), "2022 state of climate services: energy", WMO, 2022. Retrieved from <https://library.wmo.int/records/item/58116-2022-state-of-climate->.
3. M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 8, No. 12, 2013, pp. 4901-4934, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.
4. K. Zeng and D. Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 36, No. 3, 2010, pp. 307-326, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
5. P. Vermeiren, W. Adriansens, J. P. Moreels, and R. Leysen, "Evaluation of the Zirfon[®] separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H₂ batteries", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 23, No. 5, 1998, pp. 321-324, doi: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00069-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00069-4).
6. The Cenozoic CO₂ Proxy Integration Project (CenCO₂Pip) Consortium, "Toward a Cenozoic history of atmospheric CO₂", *Science*, Vol. 382, No. 6675, pp. eadi5177, doi: <https://doi.org/10.1126/science.adi5177>.
7. W. Kreuter and H. Hofmann, "Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 23, No. 8, 1998, pp. 661-666, doi: [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00109-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00109-2).
8. S. S. Kumar and H. Lim, "An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production", *Energy Reports*, Vol. 8, 2022, pp. 13793-13813, <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.10.127>.
9. R. Kannan, A. R. Kim, K. S. Nahm, H. K. Lee, and D. J. Yoo, "Synchronized synthesis of Pd@C-RGO carbocatalyst for improved anode and cathode performance for direct ethylene glycol fuel cell", *Chemical Communications*, Vol. 50, No. 93, 2014, pp. 14623-14626, doi: <https://doi.org/10.1039/C4CC06879C>.
10. R. Kannan, A. R. Kim, and D. J. Yoo, "Enhanced electrooxidation of methanol, ethylene glycol, glycerol, and xylitol over a polypyrrole/manganese oxyhydroxide/palladium nanocomposite electrode", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 44, No. 8, 2014, pp. 893-902, doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0706-y>.
11. H. N. Zhang, J. Wang, F. F. Sun, D. Liu, H. Y. Wang, and F. Wang, "Study of electroless copper plating on ABS resin surface modified by heterocyclic organosilane self-assembled film", *Bulletin of Materials Science*, Vol. 37, No. 1, 2014, pp. 71-76. Retrieved from <https://www.ias.ac.in/article/fulltext/boms/037/01/0071-0076>.
12. M. El-Shafie, "Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review", *Results in Engineering*, Vol. 20, 2023, pp. 101426 (1-17), <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101426>.
13. I. Vincent, E. C. Lee, and H. M. Kim, "Highly cost-effective platinum-free anion exchange membrane electrolysis for large scale energy storage and hydrogen production", *RSC Advances*, Vol. 10, No. 61, 2020, pp. 37429-37438, doi: <https://doi.org/10.1039/D0RA07190K>.
14. P. Zhang, J. Lee, and H. Lee, "Preparation and characterization of Pt-Ni nanocatalyst for anion exchange membrane in alkaline electrolysis by spontaneous reduction reaction", *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 33, No. 3, 2022, pp. 202-208, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2022.33.3.202>.
15. M. J. Jang, M. S. Won, K. H. Lee, and S. M. Choi, "Optimization of operating parameters and components for water electrolysis using anion exchange membrane", *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, Vol. 49, No. 2, 2016, pp. 159-165, doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.2.159>.
16. V. Vij, S. Sultan, A. M. Harzandi, A. Meena, J. N. Tiwari, W. G. Lee, T. Yoon, and K. S. Kim, "Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions", *ACS Catalysis*, Vol. 7, No. 10, 2017, pp. 7196-7225, doi: <https://doi.org/>

- 10.1021/acscatal.7b01800.
17. S. C. Karthikeyan, S. Prabhakaran, R. S. Kumar, S. Ramakrishnan, A. R. Kim, D. H. Kim, and D. J. Yoo, "High-efficiency sustainable energy driven alkaline/seawater electrolysis using a novel hetero-structured non-noble bimetal telluride nanorods", *Materials Today Nano*, Vol. 24, 2023, pp. 100412, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2023.100412>.
 18. S. Vijayapradeep, N. Logeshwaran, S. Ramakrishnan, A. R. Kim, P. Sampath, D. H. Kim, and D. J. Yoo, "Novel Pt-carbon core-shell decorated hierarchical CoMo₂S₄ as efficient electrocatalysts for alkaline/seawater hydrogen evolution reaction", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 473, 2023, pp. 145348, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145348>.
 19. J. Y. Lee, D. Yin, and S. Horiuchi, "Site and morphology controlled ZnO deposition on Pd catalyst prepared from Pd/PMMA thin film using UV lithography", *Chemistry of Materials*, Vol. 17, No. 22, 2005, pp. 5498-5503, doi: <https://doi.org/10.1021/cm0506555>.
 20. J. Y. Lee, Y. Liao, R. Nagahata, and S. Horiuchi, "Effect of metal nanoparticles on thermal stabilization of polymer/metal nanocomposites prepared by a one-step dry process", *Polymer*, Vol. 47, No. 23, 2006, pp. 7970-7979, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.034>.