

알칼라인 수전해용 Ni-Fe 합금 전착 전극의 특성

안다솔¹ · 배기광¹ · 박주식¹ · 김창희¹ · 강경수¹ · 조원철¹ · 조현석¹ · 김영호^{2†} · 정성욱^{1†}

¹한국에너지기술연구원, ²충남대학교

Characterization of Ni-Fe Alloy Electrodeposited Electrode for Alkaline Water Electrolysis

DA-SOL AN¹, KI-KWANG BAE¹, CHU-SIK PARK¹, CHANG-HEE KIM¹, KOUNG-SOO KANG¹,
WON-CHUL CHO¹, HYUN-SEOK CHO¹, YOUNG-HO KIM^{2†}, SEONG-UK JEONG^{1†}

¹Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, yuseong-gu, Daejeon 34129

²Chungnam National Univ. 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134

Abstract >> Alkaline water electrolysis is commercial hydrogen production technology. It is possible to operate MW scale plant. Because It used non-precious metal for electrode. But It has relatively low current density and low efficiency. In this study, research objective is development of anode for alkaline water electrolysis with low cost, high corrosion resistance and high efficiency. Stainless steel 316L (SUS 316L) was selected for a substrate of electrode. To improve corrosion resistance of substrate, Nickel (Ni) layer was electrodeposited on SUS 316L. Ni-Fe alloy was electrodeposited on the passivated Ni layer as active catalyst for oxygen evolution reaction(OER). We optimized preparation condition of Ni-Fe alloy electrodeposition by changing current density, electrodeposition time and composition ratio of Ni-Fe electrodeposition bath. This electrodes were electrochemically evaluated by using Linear sweep voltammetry (LSV) and Cyclic voltammetry (CV). The Ni-Fe alloy (Ni : Fe = 1 : 1) showed best activity of OER. The optimized electrode decreased overpotential about 40% at 100 mA/cm² compared with Ni anode.

Key words : Alkaline water electrolysis(알칼라인 수전해), Oxygen evolution reaction(산소 발생 반응), Anode(산화 전극), Ni-Fe alloy(니켈-철 합금), Electrochemical analysis(전기화학적 분석)

1. 서 론

전기에너지를 이용해 물로부터 수소를 직접 제조하는 알칼라인 수전해 기술은 cathode, anode, 전해액, 분리막, 직류 전원으로 간단하게 구성되어있으며 오랜 시간 연구되어 시스템이 안정적이고 환경 오염

물질의 배출 없이 고순도의 수소를 얻을 수 있는 상업화된 기술이다¹⁻²⁾.

국내에서는 전극으로 Stainless steel(STS)을 전극으로 많이 쓰고 있는데 알칼리 전해질에서 부식이 심하고 효율이 낮아 수소 제조 가격 상승의 원인이 된다. 내식성과 효율이 높은 Ir, Pt 등의 귀금속은 가격이 너무 비싸 전극 물질로 쓰기 어려워 해외에서는 보통 Ni을 사용하고 있다. Ni은 알칼리 환경에서 높은 내식성을 가지지만 그 자체로의 활성은 낮아

[†] Corresponding author : sujung@kier.re.kr, yh_kim@cnu.ac.kr

Received : 2016.11.30 in revised form : 2016.12.19 Accepted : 2016.12.30

Copyright © 2016 KHNES

세계적으로 전극 대체 물질로 Ni 합금을 이용하는 방안이 연구되고 있으며 산소 발생 반응 활성은 Fe, Ce, Co, Cu, La와의 합금이 비교적 높은 것으로 알려져 있다³⁻⁴⁾. Ni-Fe 합금의 경우 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 가 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 활성을 높여주지만 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 전기 전도도가 낮아 적절한 조성비를 맞추는 것이 필요하다⁵⁾. 조성에 따른 성능은 보고된 논문마다 다르지만 최근 문헌에 의하면 Fe 비율이 25~55 % 일 때 가장 높은 성능을 가진다고 보고되어 있다⁶⁻⁷⁾.

본 연구에서는 저비용, 고내식성, 고효율의 알칼라인 수전해용 anode 개발을 목표로 연구를 진행하였다. Ni에 비해 가격이 저렴한 STS를 모재로 선택하여 내식성을 향상시키기 위해 모재 표면에 Ni 전기 도금을 하여 부식 방지층을 형성하였다. 형성된 Ni 부식 방지층 위에 Ni-Fe 합금 전착을 통해 산소 발생 반응 활성을 개선하였다. Ni-Fe 전착 조건을 바꾸어 가며 실험을 진행하여 도금 조건을 최적화하였다. 제조한 전극을 SEM, EDS 분석을 통해 표면 형상, 도금층 두께, 도금 조성을 파악하고 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry, LSV) 및 순환전압전류법(Cyclic voltammetry, CV)을 통해 산소 발생 반응 활성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 전극 제조

2.1.1 Ni 전기 도금

Sand blasting 기법으로 표면 연마 처리된 SUS 316L 모재를 90°C, 25 wt.% NaOH와 25°C, 18 wt.% HCl에 각각 1 min동안 차례로 담지하여 오염 및 유분을 제거하였다. 그 다음 70 wt.% 황산에서 양극 산화를 통해 활성화하여 STS 표면에 존재하는 스케일을 제거하였다. 각 전처리 과정 사이마다 DI water로 충분히 세척하여 다음 전처리 과정에 영향을 미치지

않도록 하였다. 통상 니켈 전기 도금시 가장 많이 쓰이는 도금욕으로 Watt's bath (NiSO_4 , NiCl_2 , H_2BO_3)를 이용하였다. 하지만 STS는 Ni 도금층과의 접착력이 좋지 않아 바로 니켈 도금을 진행하면 도금층이 잘 접착되지 않아 표면의 활성화가 필요하다⁸⁾. 때문에 우선 Wood's bath(NiCl_2 , HCl)로 짧은 시간 스트라이크 도금을 진행하여 표면에 얇게 니켈 접착층을 도금한 후 Watt's bath에서 전기 도금을 진행하여 부식 방지층을 형성하였다⁹⁾. 전기 도금시 상대 전극으로 Ni plate를 사용하였다.

2.1.2 Ni-Fe 전기 도금

Ni 부식방지층이 형성된 SUS 316L 모재를 기판으로 알칼라인 수전해용 Anode 촉매로 Ni-Fe 합금 도금을 진행하였다. 도금액으로 NiSO_4 , FeSO_4 에 첨가제로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 사용하였다⁹⁾. 도금 전류밀도, 도금 시간, 도금액 조성 조건을 바꿔가면서 도금하여 도금 조건 최적화를 진행하였다.

2.2 전기화학적 분석(Electrochemical analysis)

완성된 전극의 전기화학적 분석을 진행하여 산소 발생 반응 성능을 평가하였다. 분석법으로 일정 속도로 전위에 변화를 주며 발생하는 전류의 값을 측정하는 LSV와 전위 방향을 반대로 바꾸어가며 반복 실험을 진행하는 CV 분석을 이용하였다. 25°C, 1 M KOH의 전해질에서 상대 전극으로 Nickel plate를, 기준 전극으로 Hg/HgO (0.115 V vs SHE)을 사용하는 3전극 시스템으로 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도금 전류 밀도에 따른 Ni-Fe 전극의 특성

도금 전류 밀도의 변화를 주며 Ni-Fe 도금을 진행

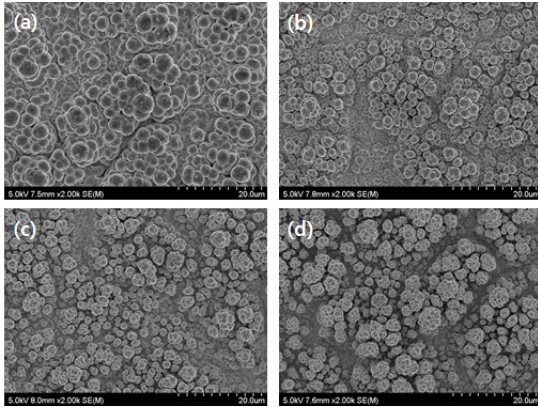


Fig. 1 SEM image of Ni-Fe alloy electrodeposition. current density is (a) 50 mA/cm², 250 s (b) 150 mA/cm², 87.7 s (c) 250 mA/cm², 50 s (d) 350 mA/cm², 35.7 s

한 결과 Fig. 1과 같이 전류 밀도가 커질수록 도금 입자 크기가 작아지는 것으로 나타났는데 이는 전류 밀도가 커질수록 흡착 원자의 포화상태를 높여주기 때문인 것으로 보고되어있다¹¹⁾. 150 mA/cm²보다 큰 전류 밀도에서는 입자 크기에 큰 차이가 없는 것으로 확인되었다. 보고된 논문에 따르면 Ni 도금의 경우 75 mA/cm² 이하의 전류 밀도에서는 전류 밀도에 따른 도금 입자의 크기가 큰 차이를 보이다가 그 이상의 전류밀도에서는 큰 영향이 없다고 나타나있는데 Ni-Fe 도금 또한 Ni 도금의 경향을 따라가기 때문

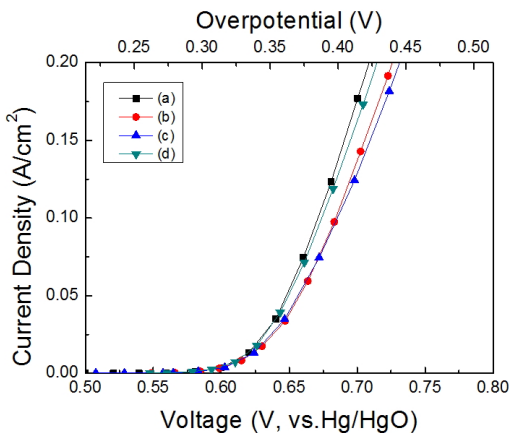


Fig. 2 I-V curve of Ni-Fe alloy at 25°C 1 M KOH (a) 50 mA/cm², 250 s (b) 150 mA/cm², 87.7 s (c) 250 mA/cm², 50 s (d) 350 mA/cm², 35.7 s

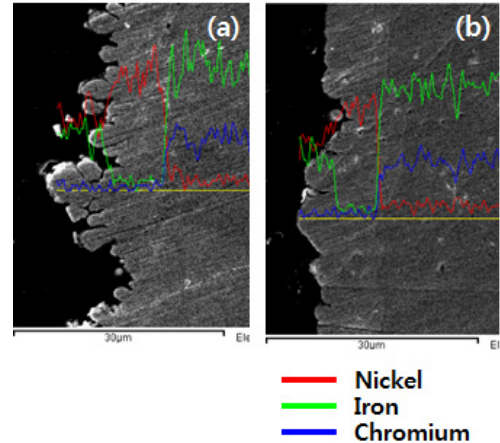


Fig. 3 Cross-section SEM image of Ni-Fe alloy for electrodeposition time (a) 210 s and (b) 390 s

인 것으로 판단된다¹²⁾.

Fig. 2의 LSV 그래프에서 나타나듯이 Ni-Fe 도금 입자 크기가 산소 발생 반응 활성화에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

3.2 도금 시간에 따른 Ni-Fe 전극의 특성

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 Ni-Fe 전기 도금 시간이 증가할수록 표면의 레벨링 현상이 두드러지면서 모재를 평탄하게 덮게 되는 것을 확인하였다.

산소 발생 반응 성능 평가를 진행한 결과 Fig. 4와 같이 두드러진 차이가 드러나지는 않았지만 도금 시간이 길어질수록 과전압이 낮아지다가 270 sec 일 때의 성능이 가장 높게 나타나고 도금 시간이 더 길어질수록 성능이 다시 낮아지는 것으로 확인되었다. 이는 도금 시간이 너무 짧을 경우 Ni-Fe alloy가 모재위에 충분히 도금되지 않고, 도금 시간이 너무 길 경우 표면의 레벨링 현상이 심해져서 표면이 지나치게 평탄화되어 표면적이 줄어들기 때문인 것으로 판단된다.

3.3 도금 조성비에 따른 Ni-Fe 전극의 특성

EDS 분석 결과는 Table 1에 나타나있으며 도금액

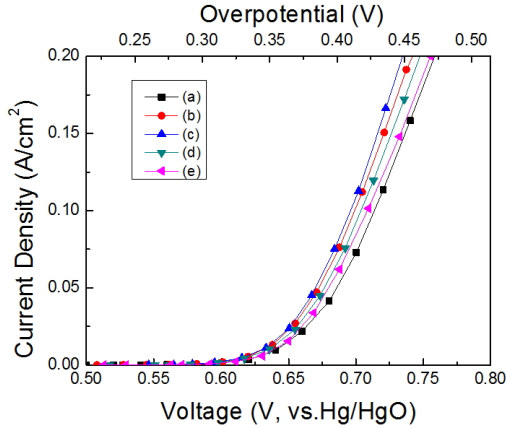


Fig. 4 I-V curve of Ni-Fe alloy at 25°C 1 M KOH (a) 50 mA/cm², 150 s (b) 50 mA/cm², 210s (c) 50 mA/cm², 270 s (d) 50 mA/cm², 330 s (e) 50 mA/cm², 390 s

의 Ni와 Fe의 조성비를 바꾸어가면서 도금을 진행하였을 때 도금층의 성분비는 도금액의 성분비와 거의 일치하게 도금되는 것을 확인하였다. Fig. 5의 CV 그래프에서 Ni-Fe alloy의 산화 피크가 Fe 비율이 높아 질수록 산화 피크가 오른쪽으로 이동하면서 Ni와 Fe의 비율이 약 1 : 1 일 때 산화 전류의 면적이 가장 크게 나타나며 약 550 mV 이상에서 나타나는 산소 발생 반응 활성도 가장 높게 나타났다. Fe가 Ni보다 비율이 높아질수록 다시 활성이 낮아지는 것으로 나타났다.

Fig. 6의 LSV 그래프에서 볼 수 있듯이 Ni와 Fe의 비율이 약 4 : 1의 조성비에서 Fe의 비율이 높아질수록 100 mA/cm²에서의 산소 발생 반응 과전압이 424, 410, 397 mV로 낮아지다가 Ni와 Fe의 조성비가 1 : 1 일 때 378 mV로 가장 낮은 과전압이 나타났다. Fe가 Ni보다 많아질수록 390, 401, 417 mV로 과전압이 다시 높아지는 것을 확인하였다.

Table 1 EDS of Ni-Fe alloy electrodeposition

Composition ratio of bath	Element	Ni	Fe
Ni _{0.66} : Fe _{0.34}	Atomic%	65	35
Ni _{0.75} : Fe _{0.25}		74	26
Ni _{0.8} : Fe _{0.2}		80	20

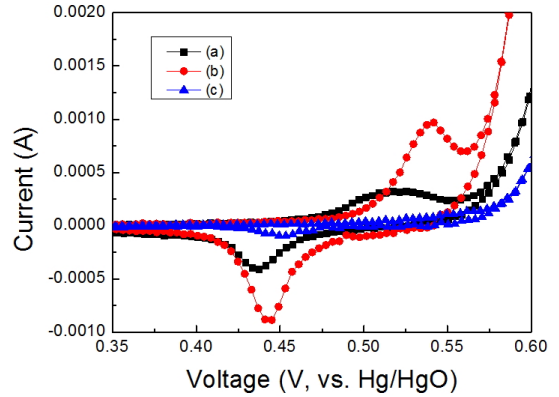


Fig. 5 Cyclic voltammetry of Ni-Fe alloy at 25°C 1 M KOH (a) Ni : Fe = 4 : 1 (b) Ni : Fe = 1 : 1 (c) Ni : Fe = 1 : 4

Ni과 Ni와 Fe의 비율이 1 : 1인 전극의 과전압을 비교하기 위한 LSV 그래프를 Fig. 7에 나타내었다. 100 mA/cm²에서의 Ni의 과전압은 641 mV로 263 mV 낮아진 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 저비용, 고내식성, 고효율 알칼라인 수전해용 Anode 개발을 목표로 저렴한 SUS 316L 소재에 Ni 전기 도금으로 부식 방지층을 형성해 내

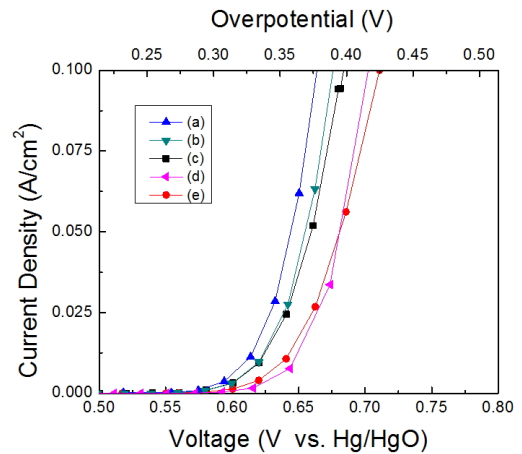


Fig. 6 I-V curve of Ni-Fe alloy at 25°C 1 M KOH (a) Ni : Fe = 1 : 1 (b) Ni : Fe = 1 : 2 (c) Ni : Fe = 2 : 1 (d) Ni : Fe = 1 : 4 (e) Ni : Fe = 4 : 1

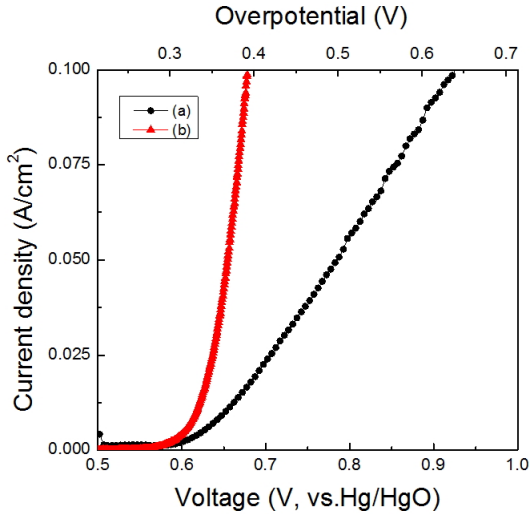


Fig. 7 I-V curve at 25°C 1 M KOH (a) Ni (b) Ni : Fe = 1 : 1 alloy

식성을 향상시키고 Ni-Fe 합금 도금으로 산소 발생 반응 활성을 향상시켰다.

- 1) Ni-Fe 전기 도금은 전류 밀도가 커질수록 도금 입자 크기가 작아지며 150 mA/cm² 이상의 전류밀도에서는 도금 입자 크기가 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 입자 크기는 산소 발생 반응 활성과 무관한 것으로 확인되었다.
- 2) Ni-Fe 전기 도금시 도금 시간이 길어질수록 표면의 평탄화 현상이 발생하며 270초에서 가장 높은 성능을 보이는 것으로 확인되었다.
- 3) 전극은 조성비에 따라 산소 발생 반응 활성의 차이가 크게 달라지며 Ni₁ : Fe₁ 조성비일 때 가장 높은 성능을 가지는 것으로 확인되었으며 이 전극의 과전압의 Ni의 과전압의 약 58% 수준이다.

후 기

본 연구는 2016년도 산업통상지원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20153030040910).

References

1. D. M. F. Santos and C. A. C. Sequeira, "Hydrogen production by alkaline water electrolysis", *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 8, 2013, 1176-1193.
2. M. M. Rashid, M. K. Al Mesfer, H. Naseem, M. Danish, "Hydrogen production by water electrolysis: A review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis", *IJEAT*, Vol. 4, 3, 2015, pp. 2249-8958.
3. J. Kubisztal, A. Budniok, "Study of the oxygen evolution reaction on nickel-based composite coatings in alkaline media", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 33, 2008, 4488-4494.
4. D. A. Corrigan and R. M. Bendert, "Effect of coprecipitated metal ions on the electrochemistry of nickel hydroxide thin films: cyclic voltammetry in 1M KOH", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No. 3, 1989, pp. 723-728.
5. M. S. Burke, L. J. Enman, A. S. Batchellor, S. Zou, and S. W. Boettcher, "Oxygen evolution reaction electrocatalysis on transition metal oxides and (Oxy)hydroxides: activity trends and design principles", *Chem. Mater*, Vol. 27, 2015, 7549-7558.
6. D. Friebe et al. "Identification of highly active Fe sites in (Ni,Fe)OOH for electrocatalytic water splitting", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 137, 2015 1305-1313.
7. M. Gong and H. Dai, "A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts", *Nano Research*, Vol. 8, 1, 2015, pp. 23-29.
8. J. W. DINI and H. R. JOHNSON, "Preparation of metals for plating: Ring shear tests", *Surface technology*, 5, 1977, 407-417.
9. I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. G. Anton, V. Perez-Herranz, "Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 36, 2011, 9428-9438.

10. X. Li, F. C. Walsh and D. Pletcher, "Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density, alkaline water electrolyzers", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 2011, 1162-1167.
11. M. Moniruzzaman and M. A. Islam, "Effects of bath composition and current density on the electrodeposition of Fe-Ni alloy on copper substrate and the property of deposited alloy", *Bangladesh J. Sci, Ind. Res*, 47(4), 2012, pp 379-386.
12. A. M. Rashi and A. Amadeh, "The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings", *Surface & coatings technology*, Vol. 202, 2008, 3772-3776.