

수소발생반응을 위한 Ni₄Cr 나노 섬유 전기화학 촉매 합성 및 특성 분석

이정훈^{a,b}, 장명제^c, 박유세^{a,b}, 최승목^{a,†}, 김양도^{b,†}, 이규환^{a,*}

^a한국기계연구원 부설 재료연구소 표면기술연구본부,
^b부산대학교 재료공학과, ^c한국과학기술연합대학원대학교 신소재공학부

Synthesis and Characterization of Ni₄Cr Nanofiber Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction

Jeong Hun Lee^{a,b}, Myeong Je Jang^{a,c}, Yoo Sei Park^{a,b},
Sung Mook Choi^{a,†}, Yang Do Kim^{b,†}, and Kyu Hwan Lee^{a,*}

^aSurface Technology Department, Korea Institute of Materials Science,
797 Changwon-Daero, Sungsan-gu, Changwon, 51508, Republic of Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Pusan National University,
Busandaehak-ro 63 beon-gil Geumjeong-gu 2 Busan, Republic of Korea

^cAdvanced Materials Engineering, Korea University of Science and Technology(UST),
217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34113, Republic of Korea

(Received October 10, 2017 ; revised October 30, 2017 ; accepted October 30, 2017)

Abstract

Hydrogen evolution reaction(HER) was studied over Ni₄Cr nanofibers(NFs) prepared by electrospinning method and oxidation/reduction heat treatment for alkaline water electrolysis. The physicochemical and electrochemical properties such as average diameter, lattice parameter, HER activity of synthesized Ni₄Cr NFs could be modified by proper electrospinning process condition and reduction temperature. It was shown that Ni₄Cr NFs had average diameter from 151 to 273 nm. Also, it exhibited the overpotential between 0.419 V and 0.526 V at 1 mA/cm² and Tafel slope of -334.75 mV to -444.55 mV per decade in 1 M KOH solution. These results indicate that Ni₄Cr NFs with reduction heat treatment at 600 °C show thinnest diameter and highest HER activity among the other catalysts.

Keywords : Hydrogen evolution reaction (HER), Alkaline water electrolysis, Electrospinning, NiCr nanofiber

1. 서 론

1973년 1차 오일 쇼크와 1978년 2차 오일 쇼크 이후, 화석 연료 매장량의 한계와 더불어 화석 연료의 사용으로 발생된 이산화탄소로 인한 지구 온

난화를 방지하기 위한 새로운 청정 에너지원에 대한 연구가 가속화 되었다. 화석 연료를 대체할 에너지원은 기술적으로 실현 가능해야 하고, 경제적이며, 에너지 생산 시 환경 오염 물질을 배출하지 않아야 한다. 많은 연구자들이 이에 따른 에너지원으로 바이오매스, 태양열, 풍력, 지열, 조력, 바이오 가스 등을 제안하였고 현재까지 많은 연구를 진행해오고 있다. 그 중 수소는 지구상에서 가장 풍부하고, 높은 에너지 밀도를 가지고 있으며, 연소 시 온실 가스를 발생시키지 않기 때문에 대해 많은 주목을 받고 있다[1, 2].

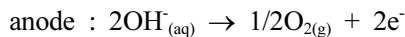
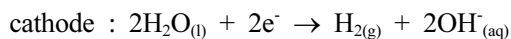
†These authors contributed equally.

*Corresponding Author: Kyu Hwan Lee
Surface Technology Division, Korea Institute of Materials Science

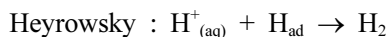
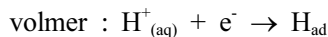
Tel: +82-55-280-3504 ; Fax: +82-55-280-3570

E-mail: lgh1636@kims.re.kr

전 세계 수소 생산의 약 97%는 화석연료를 개질하여 수소를 생산 하는 것이고, 3.9%가 물의 전기분해이며, 광촉매나 바이오매스를 이용한 방법이 나머지 0.1%를 차지한다. 가장 일반적인 수소 생산 방법인 화석 연료 개질은 매장량이 제한된 화석 연료를 사용하며, 화석연료 개질 시 이산화탄소가 함께 발생한다는 단점이 있다. 이로 인해 간단한 구성으로 고 순도의 수소를 대량으로 생산할 수 있는 물의 전기분해에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[3, 4]. 물의 전기분해를 통한 수소 생산 방법 중 가장 기술적으로 성숙된 alkaline법은 낮은 전류 밀도를 보여주며 내식성이 큰 전극이 필요하다는 단점이 있지만, 전극으로 상대적으로 저렴한 비 귀금속을 사용하고 장기간 사용할 수 있다는 장점으로 인해 상업적으로 가장 많이 사용되는 방법이다 [5]. alkaline solution에서 전기 분해 반응이 진행되는 동안, anode와 cathode에서 다음과 같은 반응을 형성한다[6].



또한, 수소 발생 반응 중 cathode 전극 표면에서 수소 이온이 환원되면서 전극에 수소 원자 형태로 흡착하는 volmer 반응이 일어난 후, 하나의 흡착된 수소 원자와 용액의 수소 이온이 반응하는 Heyrowsky 반응이나 흡착된 수소 원자 간 결합하는 Tafel 반응에 의해 수소가 발생한다[7].



물의 전기 분해 시 전체 반응 중, 산소와 수소 발생 반응에 대한 과전압이 가장 크며 수소 발생 효율을 증가시키기 위해 과전압을 줄이는 것이 중요하다. Pt는 낮은 과전압과 높은 활성으로 가장 우수한 수소 발생 반응 촉매이지만, 비싼 가격과 매장량의 한계로 인해 저렴하고 매장량이 풍부한 촉매 물질로 대체되어야 할 필요가 있다. 이로 인해, 수소 발생 반응 촉매 연구는 기존의 귀금속 위주의 촉매에서 상대적으로 가격이 저렴한 Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W과 같은 전이 금속을 이용한 metal sulfide, metal selenide, metal carbide, metal

phosphide 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, Ni를 기반으로 한 Ni-Zn, Ni-Mo, Ni-Fe, Ni-P 합금 촉매 또한 저렴한 가격과 우수한 촉매 활성을 보이며, Mo와 W이 S나 Se등의 chalcogenide 물질과 결합한 transition-metal dichalcogen은 저렴하면서 귀금속 촉매의 성능에 비견할 만한 촉매 성능을 보여주는 결과들이 보고되고 있다[8-18].

나노 섬유는 인간의 머리카락보다 약 1000배 정도의 큰 비표면적을 가지고 있어 다양한 영역에서 활용 가능성이 높게 평가되고 있으며, 나노 촉매, 보호장비, 여과 필터, 조직 공학 분야 등에서 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 나노 섬유를 합성하는 방식에는 주형법, 자기조립법, 화학증착법 등이 있지만, 길고 균일하며 다양한 조성의 나노 섬유를 쉽게 대량으로 얻을 수 있는 전기방사가 많이 이용되고 있다[19-25]. 전기방사는 전기장을 이용하여 고분자 용액 및 고분자 용융물을 나노 스케일의 직경을 갖는 연속된 섬유로 합성하는 방법이다. 전기방사는 고분자 용융물에 금속 전구체를 용해하여 원하는 조성의 금속 나노 섬유를 쉽게 합성할 수 있으며, 전기 방사에 의해 제조된 나노 섬유는 넓은 표면적, 균일한 내부구조, 다공성 등의 장점으로 인해 분리막, 의류, 에너지 저장 소재, 전극 소재, 인공 장기용 지지체 등의 산업에 활용하기 위한 관련 연구가 보고 되고 있다[26-28]. 전기 방사 장치는 분사 펌프(injection pump)와 노즐(nozzle), 접지된 집전판(grounded collector) 그리고 고전압 전원 공급 장치(high-voltage power supply)로 구성되며, 일정한 속도로 공급되어 노즐에 맺힌 용액에 전압이 가해질 때, 반구형 용액 표면의 양전하 간의 정전기적 척력과 외부 공기층의 전기력에 의해 테일러 콘(taylor cone)이 생성되고 임계 전기장 세기에서 반발 전기력에 의해 표면장력을 극복하게 되면서 용액의 제트가 테일러 콘 끝에서 방출되어 집전판에 수집된다[29-34]. 전기 방사 장치는 매우 간단하지만, 원하는 형태와 직경의 나노 섬유를 얻기 위해 다양한 변수를 제어해야 할 필요가 있다. 전기방사의 주요 공정 변수는 농도, 점도, 표면장력, 전기전도도와 같은 용액 특성과 노즐 끝과 집전판 사이의 거리, 용액에 가하는 전압의 세기, 용액의 공급 속도 그리고 온도와 습도와 같은 방사 환경 등이다. 농도와 점도, 표면장력 등과 같은 용액의 특성은 나노 섬유의 형태와 직경에 많은 영향을 주는데, 이러한 조건들은 용액 제조 시 전구체, 용매와 고분자의 종류와 함량을 조절하여 제어할 수 있다. 용액의 농도와 점도가 높을수록 비드(bead)가 없는 길고 균일한 나노 섬유를 얻을 수 있지만, 나노 섬유

유의 직경은 증가하게 된다. 그리고 용액의 전기전도도가 상승할수록 나노 섬유 직경은 감소하지만, 비드가 증가하고 일정한 형태의 나노 섬유를 얻기에 어려움이 있다. 용액에 가하는 전압의 세기는 섬유의 직경에 영향을 미치는 또 다른 인자로서, 일반적으로 높은 전압을 용액에 가할수록 제트 표면에 더 높은 전하 밀도를 공급함으로써 이온의 이동도가 높아지기 때문에 더 높은 정전기적 반발력을 초래하게 되고 이를 통해 더 얇은 나노 섬유를 얻을 수 있다. 용액의 공급 속도의 측면에서 보면, 속도가 느릴 경우 직경이 작은 나노 섬유를 얻을 수 있지만, 용액의 공급 속도가 빠를 경우 큰 직경의 나노 섬유를 얻을 수 있고, 적정 속도보다 빨라질 경우 노즐 끝에 맺힌 용액의 크기가 커지며 집전판에 섬유가 도달할 때까지 용매가 완전히 증발하지 못하여 리본 형태의 섬유 또는 비드가 형성될 수 있다. 전기 방사 시 용액의 온도와 대기의 온도가 높으면 고분자가 녹아 평편한 형태의 나노 섬유가 합성되며, 대기의 습도가 높을 경우 테일러 콘에서 집전판에 도달할 때까지 용매가 완전히 증발하지 못해 비드가 형성될 수 있기 때문에 온도와 습도를 제어하는 것도 중요하다[35-43]. 그리고, 나노 섬유 전기 방사 공정 변수 중 재현성에 가장 큰 영향을 주는 것은 일정한 온·습도 유지이기 때문에 방사 시 온·습도 제어가 보장되어야 한다.

본 연구에서는 Ni에 Cr을 추가하여 Ni의 알칼리 조건에서의 내 부식성 개선을 통해 향상된 내구성을 확보한 1차원 나노 구조 NiCr NF(nanofiber) 합금 촉매를 전기 방사 및 산화 열처리, 환원 열처리를 통해 합성하였으며, 환원 열처리 온도에 따른 NiCr NF 촉매의 구조적, 물리화학적 특성과 수소 발생 반응에 대한 전기 화학적 특성을 분석하여, NiCr NF 촉매의 수소 발생 반응을 위한 촉매로서의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험방법

Ni₄Cr NF를 합성하기 위해 Nickel (II) Acetate Tetrahydrate (98.0%(Ni(OCOCH₃)₂·4H₂O), Sigma Aldrich)와 Chromium(III) Nitrate Noahydrate (97.0%(Cr(NO₃)₃·9H₂O), Sigma Aldrich)를 precursor로 사용하였다. 고분자로 PVP(Polyvinylpyrrolidone, Mw ~1,300,000, Sigma Aldrich)를, 용매는 메탄올(Methyl alcohol, 99.5%, SAMCHUN Chemicals)를 사용하였다.

본 실험에서는 전기 방사 후, 산화 열처리와 환원 열처리 과정을 통해 NiCr NF를 합성하였다. 전

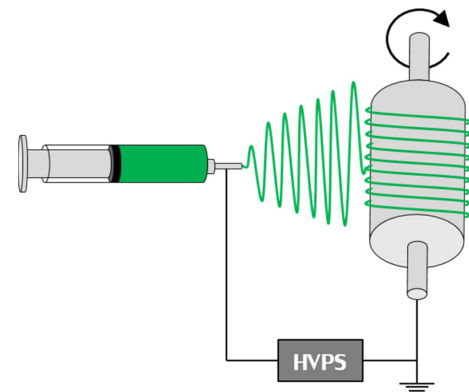


Fig. 1. The schematic diagram of electrospinning system for synthesis of NiCr/PVP composite nanofiber.

기 방사에 사용된 용액은 메탄올 10 ml에 Nickel (II) Acetate Tetrahydrate 0.6 g과 Chromium (III) Nitrate Noahydrate 1.5 g을 넣고 교반하여 완전히 용해한 후, PVP 1 g을 넣고 교반하여 완전히 용해하여 제조하였다. 제조한 용액을 5 ml 주사기에 넣은 후 17 gage tip을 주사기에 연결하여 그림 1과 같은 전기 방사 장치에 연결한다. 주사기의 tip과 drum collector의 거리는 10 cm이며, drum collector의 회전 속도는 200 rpm이다. 용액의 flow rate는 5 μ L/min이며, 용액에 인가된 전압은 9.5 kV이다. 전기 방사하는 동안 온도는 25 $^{\circ}$ C, 습도는 21%를 유지하였다. 위의 조건으로 2시간 동안 알루미늄 호일 위에 전기 방사하여 NiCr/PVP 나노 섬유를 합성하였다.

합성한 NiCr/PVP 복합 나노 섬유를 공기중에서 400 $^{\circ}$ C로 5시간 동안 산화 열처리하여 산화 NiCr를 합성하였고, 합성된 산화 NiCr NF를 15% H₂ + 85% Ar 가스 분위기에서 600 ~ 800 $^{\circ}$ C로 5시간 동안 열처리하여 NiCr NF를 합성하였다.

합성한 나노 섬유의 형상과 직경은 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM, JEOL-7001F)를 이용하여 확인하였다. 또한, 나노 섬유의 결정성 분석을 위해 X-선 회절 분석(X-ray diffractometer, XRD, D/max 2500, Rigaku)을 이용하여 분석하였으며, 측정 조건은 Cu 타겟을 사용하여 40 kV, 250 mA로 30 ~ 90도(2 θ)에서 0.05 $^{\circ}$ /s의 스캔 속도로 측정하였다.

합성한 Ni₄Cr NF의 전기화학적 특성 분석을 위해 3전극 셀을 이용하여 순환 전압-전류법(cyclic voltammetry, CV)과 선형 주사 전압-전류법(linear sweep voltammetry, LSV) test를 수행하였다. 기준 전극은 Ag/AgCl 전극(1M KCl), 작업 전극은 glassy carbon전극(Rotating Disk Electrode, RDE), 상대 전

극은 Pt mesh를 사용하였으며 전해질은 질소로 퍼지되어 용존 산소가 제거된 1M KOH이다.

3. 결과 및 고찰

그림 2은 전기방사를 통해 합성한 NiCr/PVP 복합 나노 섬유를 공기 분위기에서 400 °C로 5시간 동안 산화 열처리 하여 얻은 산화 NiCr NF와 산화 NiCr NF를 15% H₂ + 85% Ar 가스 분위기에서 600 °C, 700 °C, 800 °C로 5시간 동안 환원 열처리 하여 얻은 NiCr NF의 X-선 회절 패턴을 그래프로 나타낸 것이다(산화 열처리 후의 산화 NiCr을 NiCr ONF(oxide nanofiber)로 명명하였으며, 600 °C, 700 °C, 800 °C에서 환원 열처리한 NiCr을 각각 NiCr_600, NiCr_700, NiCr_800이라고 명명하였다). NiCr ONF의 37.44°, 44.38°, 63.1°, 75.62°, 79.52° peak에서 cubic 구조를 갖는 NiCr₂O₄의 (222), (004), (044), (226), (444)면을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 as-spun NiCr/PVP NF의 고분자가 산화 열처리 과정에서 완벽히 제거되었음을 확인할 수 있었다[44]. 600 °C에서 환원 열처리한 Ni₄Cr NF에서 cubic 구조를 갖는 Ni₄Cr의 (111)면이 44.56° 에서 주도적으로 나타나며 (002)면과 (022)면이 각각 51.96°, 76.46° 에서 나타나는 것을 확인하였다. 700 °C에서 환원 열처리한 Ni₄Cr NF에서 Ni₄Cr의 (111)면을 44.5°에서 확인하였고 (002)면과 (022)면을 51.85° 와 76.4° 에서 확인하였으며, Cr₂O₃의 (004)면, (110)면, (116)면을 각각 33.7°, 36.3°, 51.9° 에서 확인할 수 있었다. 800 °C에서 환원 열처리한 Ni₄Cr NF에서 44.56°, 51.94°, 76.5° 에서 Ni₄Cr의 (111)면, (002)면, (022)면이 나타나는 것을 확인할

수 있었으며, 33.6°, 36.3°, 54.96° 에서 Cr₂O₃의 (004)면, (110)면, (116) 면을 확인할 수 있었다[45-46]. 따라서, 환원 열처리를 통해 얻은 모든 NF에서 Ni₄Cr이 주도적으로 존재한다는 것을 확인할 수 있었으며, Ni의 특성 peak와 비교하였을 때 peak의 이동이 거의 없음을 확인할 수 있었다[47]. 이는 Cr의 원자 반경이 Ni보다 더 크지만, Ni₄Cr에서 Cr의 포함된 양이 Ni의 양보다 현저히 적기 때문에 Ni₄Cr의 격자 간격에 미미한 변화만 주었기 때문이다[48]. NiCr_600에서 나타나지 않던 Cr₂O₃ 특성 peak가 NiCr_700, NiCr_800에서 나타나며, 열처리 온도가 증가할수록 특성 peak가 NiCr_700, NiCr_800에서 나타나며, 열처리 온도가 증가할수록 특성 peak가 뚜렷해 짐을 알 수 있었다. 이는 열처리 온도 증가가 증가함에 따라 입자성장으로 인한 결정성이 증가되었기 때문이고, 환원 열처리에서도 oxied가 존재 하는 이유는 Cr₂O₃의 환원 온도가 약 900 °C 이상 이기 때문이다[49]. 그리고 환원 열처리한 모든 NiCr NF에서 NiO peak이 보이지 않음을 통해 환원 열처리 후 NiO은 형성되지 않음을 확인할 수 있다. 다음의 Debye-Scherrer 식을 통해 Ni₄Cr의 (022)면의 crystallite size를 계산하였다[50].

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

d : average crystallite size

K : the coefficient of 0.9

λ : the wave length of X-ray(Cu K α =1.540562 Å)

$\beta_{1/2}$: the width (in radians) of the diffraction peak at a half height

θ : the angle at the position of the peak at (022)

NiCr_600, 700, 800의 crystallite size는 각각 12.952 nm, 26.467 nm, 22.605 nm 임을 확인하였다. 700 °C와 800 °C에서 환원 열처리하여 합성한 NiCr NF의 Crystallite Size가 600 °C에서 환원 열처리하여 합성한 Ni₄Cr NF의 Crystallite Size의 약 2배 증가 한 것을 확인할 수 있었다.

as-spun NiCr/PVP NF, NiCr ONF와 NiCr_600, 700, 800의 FE-SEM으로 관찰한 결과를 그림 3에 나타내었다. (a)는 as-spun NiCr/PVP NF의 이미지이며, as-spun NiCr/PVP NF의 평균 직경은 475(±94.2) nm이다. 합성된 as-spun NiCr/PVP NF에서 bead는 형성되지 않았으나, 직경이 균일하지 않았다. (b)는 NiCr ONF의 이미지이며, NiCr ONF의 평균 직경은 164(±48.3) nm이다. 산화 NiCr의 직경은 산화 열처리 전보다 65.5% 감소하였으며 표면이 거칠어졌다. 이는 산화 열처리를 통해 as-spun NiCr

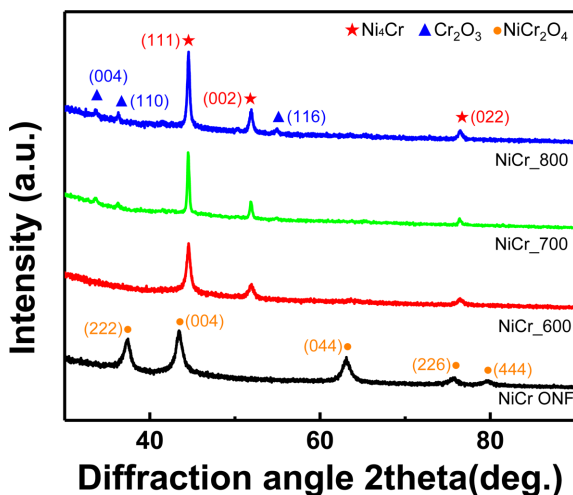


Fig. 2. XRD spectra of NiCr oxide and reduced NiCr nanofiber with different various reduction temperature.

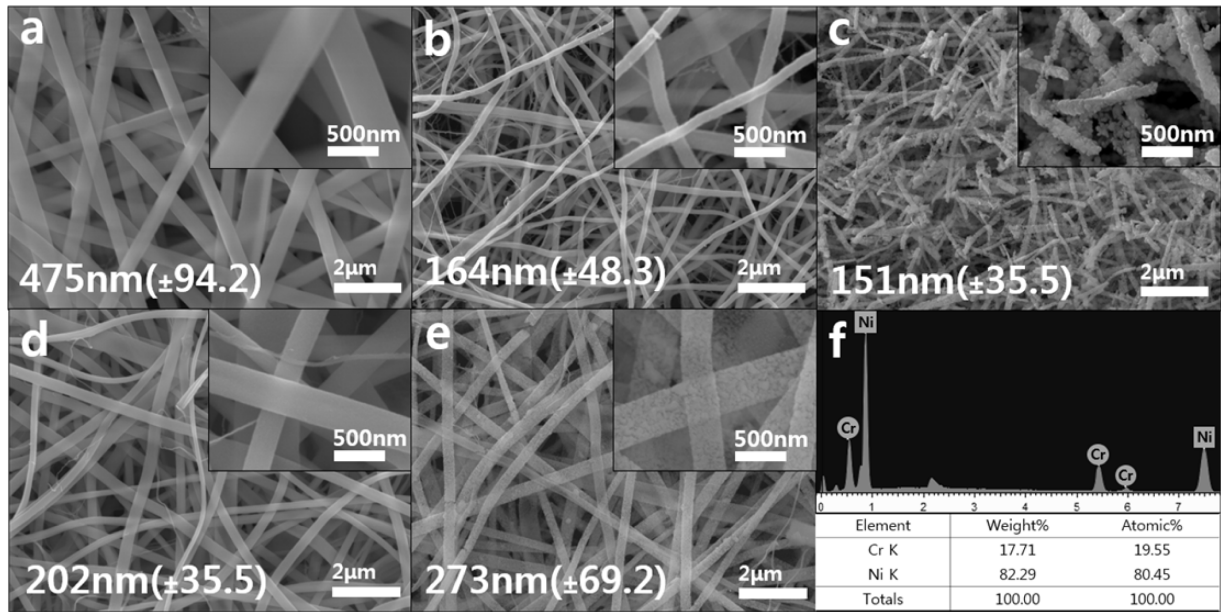


Fig. 3. SEM images of (a) as-spun NiCr / PVP nanofiber, (b) oxidized NiCr nanofiber, (c) reduced NiCr nanofiber at 600 °C, (d) reduced NiCr nanofiber at 700 °C, (e) reduced NiCr nanofiber at 800 °C, (f) EDS spectra of reduced NiCr nanofiber at 600 °C.

PVP NF의 대부분을 차지하던 고분자가 공기중의 산소와 반응하여 CO_2 로 제거되었기 때문이다[51-54]. (c), (d), (e)는 각각 NiCr₆₀₀, 700, 800의 이미지이며, 직경은 각각 151(± 35.5) nm, 202(± 35.5) nm, 273(± 69.2) nm로 확인하였다. NiCr ONF를 환원 열처리하여 얻은 Ni₄Cr NF의 경우, 환원 열처리 온도가 상승할수록 직경이 증가하는 경향을 보였다. 이는 환원 열처리 온도가 상승할수록 확산속도의 증가에 의한 Ostwald rippling 효과로 NF가 성장하였기 때문이다. (f)는 (c)의 NiCr₆₀₀에 대한 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 결과이며, 이를 통해 다량의 Ni과 소량의 Cr이 공존하는 Ni₄Cr NF가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Ni₄Cr NF의 수소 발생 반응 촉매 적용 가능성을 평가하기 위해 전기화학적 특성을 분석하였으며, 분석 결과는 그림 4에 나타내었다. (a)는 환원 온도에 따른 Ni₄Cr NF의 전기화학적 촉매 활성 면적을 평가하기 위해 0 V ~ 1 V vs RHE에서 CV 분석 한 결과의 두 번째 cycle을 나타낸 것이다. 담지량 대비 촉매 활성 표면적의 부족으로 인해 기울어진 형태를 보이지만 모든 조건에서 Ni(OH)₂, NiO(OH) 산화 peak가 각각 약 240 mV, 940 mV에서 관찰되며 Ni(OH)₂/NiOOH 환원 peak가 240 mV에서 관찰된다[55]. NiCr₆₀₀의 전기화학적 활성 면적이 가장 넓으며 NiCr₇₀₀, 800의 면적은 거의 동일함을 확인할 수 있었다. (b)는 0.06 V ~ -0.54 V vs RHE에서의 LSV 테스트 결과를 나타낸 것이다. 1 mA/cm²에

서의 NiCr₆₀₀, 700, 800의 overpotential은 각각 0.419 V, 0.442 V, 0.526 V 이며, NiCr₆₀₀ 촉매가 가장 우수한 HER 활성을 보여주었다. (c)는 Tafel slope의 기울기를 이용하여 NiCr촉매의 수소 발생 반응에서의 kinetic을 확인하기 위해 아래의 Tafel equation을 이용하여 (b)의 그래프의 0 V ~ -0.1 V vs RHE 영역의 Tafel slope를 분석하였다.

$$\eta = b \log\left(\frac{i}{i_0}\right), \text{ where } b = \frac{RT}{\alpha nF}$$

η : overpotential

b : tafel constant

i : current density

i_0 : exchange current density

R : gas constant

α : symmetry factor

F : Faraday constant

Tafel slope의 기울기는 전극에서의 수소 발생 반응 mechanism과 관련이 있는데, 기울기(b)가 작고 순환 전류 밀도(i_0)가 클수록 과전압(η)이 작아지므로 촉매 활성이 더 좋다고 평가할 수 있다[56-65]. NiCr₆₀₀, 700, 800의 Tafel 기울기는 각각 -398.14 mV/dec, -444.55 mV/dec, -334.75 mV/dec 이며 NiCr₈₀₀의 Tafel 기울기가 가장 낮음을 확인할 수 있었다. Figure 4.에서와 같이 CV, LSV, Tafel 기울기를 통해 NiCr₆₀₀, 700, 800의 전기화학적 특성을 분석하였을 때, NiCr₆₀₀이 NiCr₇₀₀, 800 보다 촉매

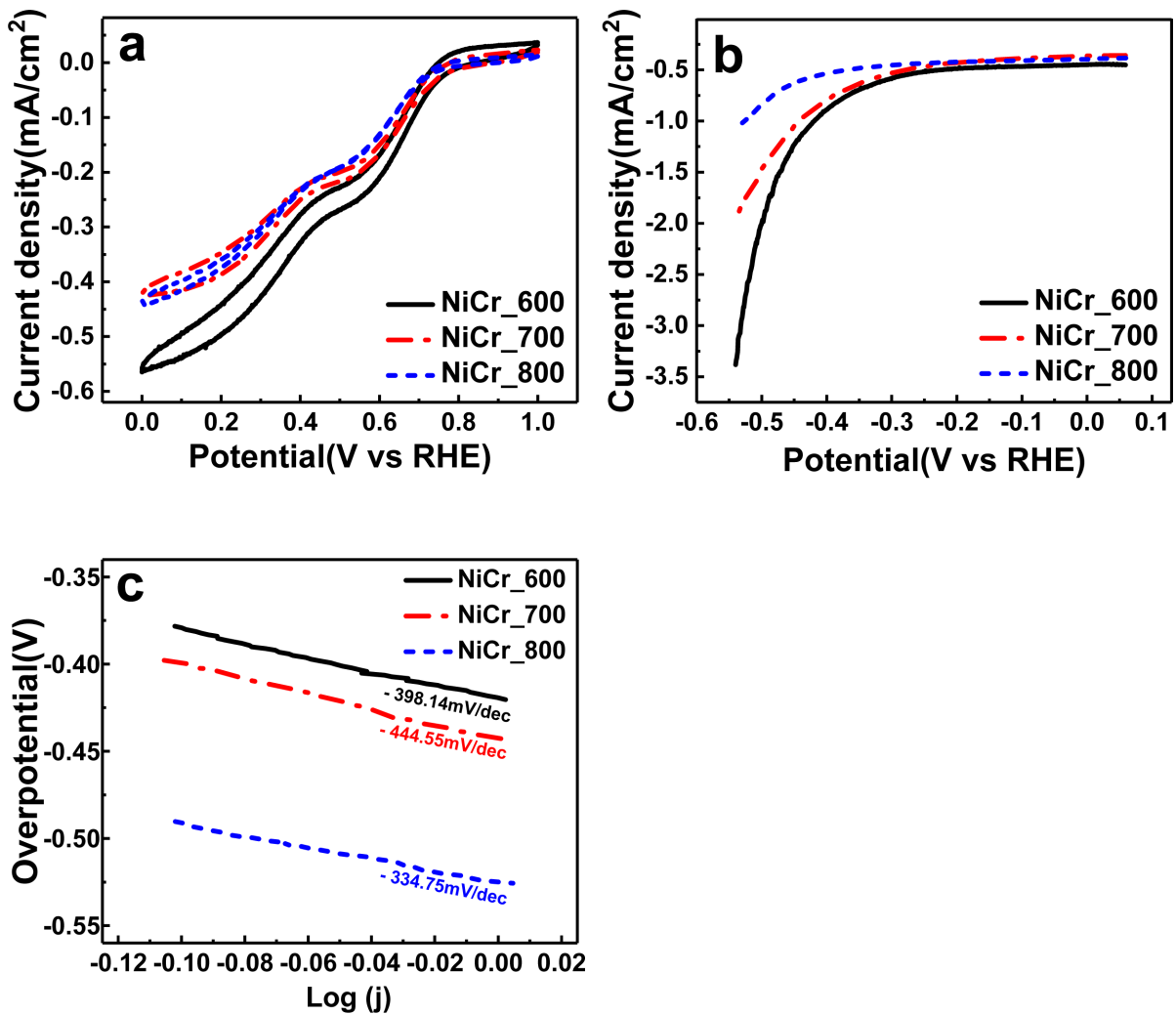


Fig. 4. Electrocatalytic properties of NiCr nanofiber reduced at the various reduction temperature. (a) cyclic voltammograms (b) linear sweep voltammograms (c) Tafel plots

활성이 우수함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 그림 2의 결과에서 NiCr_700, 800에서 Cr₂O₃가 존재하는 반면, NiCr_600에서는 Cr₂O₃가 존재하지 않음으로 HER 활성 표면적이 더 넓기 때문이다[66].

NiCr NF의 직경과 과전압의 상관 관계를 비교하기 위해 각 NiCr_600, 700, 800의 평균 직경과 전류 밀도가 1 mV/cm² 일 때의 과전압을 그림 5에 도식화하였다. Ni₄Cr NF의 평균 직경은 600 °C, 700 °C, 800 °C에서 각각 151 nm, 202 nm, 273 nm로 증가하고, 전류 밀도가 1 mV/cm² 일 때의 과전압 또한 각각 419 mV, 442 mV, 526 mV로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 Ni₄Cr NF의 평균 직경이 클 수록 과전압은 증가하는 비례 관계를 가지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 환원 열처리 온도가 상승할수록 Ni₄Cr NF의 직경이 증가하고 Ni₄Cr 결정이 성장함에 따라 결정간 계면 및 활성점의 노출이 제한되기 때문이다. 또

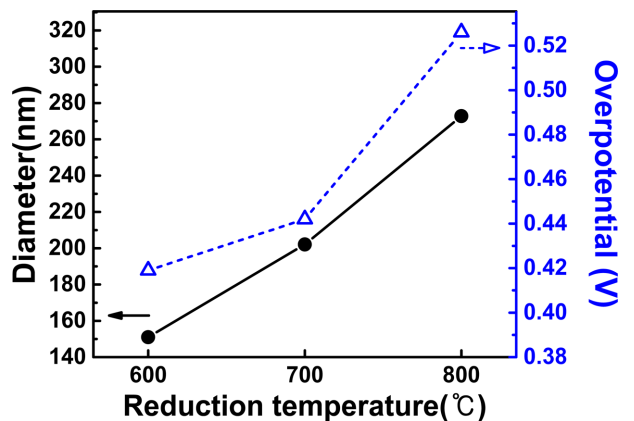


Fig. 5. Plots of the NiCr nanofiber diameter and the overpotential for HER at various reduction temperature.

한, 환원 열처리 온도가 700 °C 이상일 때부터 Cr₂O₃의 성장이 일어나며 800 °C에서는 그 현상이 뚜렷

해지는 것으로 보아 Cr_2O_3 의 존재가 NiCr 활성 면적을 제한하게 되고 결국 낮은 활성을 보이게 되는 원인으로 작용하게 된다. 이와 같은 원인에 의해 가장 작은 직경과 Cr_2O_3 가 존재하지 않는 600°C 에서 환원 열처리된 NiCr NF 촉매가 가장 높은 HER 활성을 보임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ni_4Cr NF 촉매를 전기방사와 산화, 환원 열처리를 통하여 합성하였다. 이 때, 전기방사를 통해 475 nm 의 직경을 갖는 NiCr/PVP NF를 합성하였으며, 산화 열처리를 통해 직경이 164 nm 인 산화 NiCr_2O_4 NF를 합성하였으며, 산화 열처리 과정을 통해 PVP가 제거되면서 NF의 직경이 크게 감소하였다. 그 후, NiCr ONF를 $600\text{-}800^\circ\text{C}$ 로 환원 열처리하여 Ni_4Cr 의 결정을 갖는 직경이 약 $151\text{-}273\text{ nm}$ 인 Ni_4Cr NF를 합성하였다. 환원 열처리 온도가 상승할수록 Ni_4Cr 결정의 성장과 동시에 Cr_2O_3 의 성장이 일어남을 확인하였고, 환원열처리 온도에 따른 직경과 산화물 형성의 결과가 촉매 성능과 직결됨을 알 수 있었다. 결론적으로, 600°C 에서 환원 열처리한 Ni_4Cr NF가 1 mV/cm^2 일 때 -419 mV 의 과전압을 나타냄으로써 가장 우수한 HER 활성을 보였다.

Acknowledgment

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20173010032080)

References

- [1] Demirbas, A., Kabli, M., Alamoudi, R. H., Ahmad, W., & Basahel, A. (2017). Renewable energy resource facilities in the Kingdom of Saudi Arabia: Prospects, social and political challenges. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 12(1), 8-16.
- [2] Schlapbach, L., & Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414(6861), 353-358.
- [3] Balat, M. (2008). Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International journal of hydrogen energy*, 33(15), 4013-4029.
- [4] Dincer, I., & Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International journal of hydrogen energy*, 40(34), 11094-11111.
- [5] Zeng, K., & Zhang, D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 307-326.
- [6] Ursua, A., Gandia, L. M., & Sanchis, P. (2012). Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, 100(2), 410-426.
- [7] Durst, J., Siebel, A., Simon, C., Hasche, F., Herranz, J., & Gasteiger, H. A. (2014). New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy & Environmental Science*, 7(7), 2255-2260.
- [8] Chen, W. F., Sasaki, K., Ma, C., Frenkel, A. I., Marinkovic, N., Muckerman, J. T., ... & Adzic, R. R. (2012). Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel-Molybdenum Nitride Nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(25), 6131-6135.
- [9] Morales-Guio, C. G., Stern, L. A., & Hu, X. (2014). Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chemical Society Reviews*, 43(18), 6555-6569.
- [10] Hu, W. (2000). Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(2), 111-118.
- [11] Sheng, W., Myint, M., Chen, J. G., & Yan, Y. (2013). Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces. *Energy & Environmental Science*, 6(5), 1509-1512.
- [12] Deng, J., Ren, P., Deng, D., Yu, L., Yang, F., & Bao, X. (2014). Highly active and durable non-precious-metal catalysts encapsulated in carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction. *Energy & Environmental Science*, 7(6), 1919-1923.
- [13] Chen, L., & Lasia, A. (1991). Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(11), 3321-3328.
- [14] Jakšić, J. M., Vojnović, M. V., & Krstajić, N. V. (2000). Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes. *Electrochimica Acta*, 45(25), 4151-4158.
- [15] Gong, M., Li, Y., Wang, H., Liang, Y., Wu, J. Z., Zhou, J., ... & Dai, H. (2013). An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(23), 8452-8455.

- [16] Shervedani, R. K., & Lasia, A. (1997). Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Ni-P Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(2), 511-519.
- [17] Feng, L., Vrabel, H., Bensimon, M., & Hu, X. (2014). Easily-prepared dinickel phosphide (Ni₂P) nanoparticles as an efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(13), 5917-5921.
- [18] Paseka, I. (1999). Influence of hydrogen absorption in amorphous Ni-P electrodes on double layer capacitance and charge transfer coefficient of hydrogen evolution reaction. *Electrochimica acta*, 44(25), 4551-4558.
- [19] Zhang, Z., Shao, C., Li, X., Wang, C., Zhang, M., & Liu, Y. (2010). Electrospun nanofibers of p-type NiO/n-type ZnO heterojunctions with enhanced photocatalytic activity. *ACS applied materials & interfaces*, 2(10), 2915-2923.
- [20] Li, W. J., Laurencin, C. T., Caterson, E. J., Tuan, R. S., & Ko, F. K. (2002). Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 60(4), 613-621.
- [21] Gorji, M., Jeddi, A., & Gharehaghaji, A. A. (2012). Fabrication and characterization of polyurethane electrospun nanofiber membranes for protective clothing applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(5), 4135-4141.
- [22] Leung, W. W. F., & Hung, C. H. (2012). Skin effect in nanofiber filtration of submicron aerosols. *Separation and purification technology*, 92, 174-180.
- [23] Guo, P., Zhao, G., Chen, P., Lei, B., Jiang, L., Zhang, H., ... & Liu, M. (2014). Porphyrin nanoassemblies via surfactant-assisted assembly and single nanofiber nanoelectronic sensors for high-performance H₂O₂ vapor sensing. *ACS nano*, 8(4), 3402-3411.
- [24] Teo, W. E., & Ramakrishna, S. (2006). A review on electrospinning design and nanofiber assemblies. *Nanotechnology*, 17(14), R89.
- [25] Ra, E. J., Raymundo-Piñero, E., Lee, Y. H., & Béguin, F. (2009). High power supercapacitors using polyacrylonitrile-based carbon nanofiber paper. *Carbon*, 47(13), 2984-2992.
- [26] Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 28(3), 325-347.
- [27] Ramakrishna, S. (2005). *An introduction to electrospinning and nanofibers*. World Scientific.
- [28] Greiner, A., & Wendorff, J. H. (2007). Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(30), 5670-5703.
- [29] Sill, T. J., & von Recum, H. A. (2008). Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29(13), 1989-2006.
- [30] Reneker, D. H., & Chun, I. (1996). Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 7(3), 216.
- [31] Doshi, J., & Reneker, D. H. (1995). Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of electrostatics*, 35(2-3), 151-160.
- [32] Shin, S. H., Purevdorj, O., Castano, O., Planell, J. A., & Kim, H. W. (2012). A short review: Recent advances in electrospinning for bone tissue regeneration. *Journal of tissue engineering*, 3(1), 2041731412443530.
- [33] Collins, G., Federici, J., Imura, Y., & Catalani, L. H. (2012). Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: a review of issues and complications. *Journal of Applied Physics*, 111(4), 044701.
- [34] Schiffman, J. D., & Schauer, C. L. (2007). One-step electrospinning of cross-linked chitosan fibers. *Biomacromolecules*, 8(9), 2665-2667.
- [35] Schiffman, J. D., & Schauer, C. L. (2008). A review: electrospinning of biopolymer nanofibers and their applications. *Polymer reviews*, 48(2), 317-352.
- [36] Chronakis, I. S. (2005). Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process—a review. *Journal of Materials Processing Technology*, 167(2), 283-293.
- [37] Aruna, S. T., Balaji, L. S., Kumar, S. S., & Prakash, B. S. (2017). Electrospinning in solid oxide fuel cells—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 673-682.
- [38] Li, X., Chen, Y., Huang, H., Mai, Y. W., & Zhou, L. (2016). Electrospun carbon-based nanostructured electrodes for advanced energy storage—a review. *Energy Storage Materials*, 5, 58-92.
- [39] Haider, A., Haider, S., & Kang, I. K. (2015). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*.
- [40] Panthi, G., Park, M., Kim, H. Y., & Park, S. J. (2015). Electrospun polymeric nanofibers encapsulated with nanostructured materials and their applications: a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 1-13.
- [41] Khoo, W., & Koh, C. T. (2015, October). A Review of Electrospinning Process and Microstructure

- Morphology Control. In *International Conference on Mechanical and Manufacturing Engineering (ICME2015)*.
- [42] Pillay, V., Dott, C., Choonara, Y. E., Tyagi, C., Tomar, L., Kumar, P., ... & Ndesendo, V. M. (2013). A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications. *Journal of Nanomaterials*, 2013.
- [43] Ray, S. S., Chen, S. S., Li, C. W., Nguyen, N. C., & Nguyen, H. T. (2016). A comprehensive review: electrospinning technique for fabrication and surface modification of membranes for water treatment application. *RSC Advances*, 6(88), 85495-85514.
- [44] Tomaszewski, P. E. (2002). Golden book of phase transitions. *Wroclaw*, 1, 1-123.
- [45] Buschow, K. H. J., Van Engen, P. G., & Jongebreur, R. (1983). Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 38(1), 1-22.
- [46] Saalfeld, H. (1964). Strukturuntersuchungen im System $Al_2O_3-Cr_2O_3$. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 120(1-6), 342-348.
- [47] Kohlhaas, R., Dunner, P., & Schmitz, P. N. (1967). The temperature-dependance of the lattice parameters of iron, cobalt, and nickel in the high temperature range. *Z Angew Physik*, 23(4).
- [48] Zhang, G., Zhang, Y. C., Nadagouda, M., Han, C., O'Shea, K., El-Sheikh, S. M., ... & Dionysiou, D. D. (2014). Visible light-sensitized S, N and C co-doped polymorphic TiO_2 for photocatalytic destruction of microcystin-LR. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 614-621.
- [49] Campbell, J. (2003). *Castings*. Butterworth-Heinemann.
- [50] Holzwarth, U., & Gibson, N. (2011). The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology*, 6(9), 534-534.
- [51] Lee, S. H., Tekmen, C., & Sigmund, W. M. (2005). Three-point bending of electrospun TiO_2 nanofibers. *Materials Science and Engineering: A*, 398(1), 77-81.
- [52] Kang, W., Cheng, B., Li, Q., Zhuang, X., & Ren, Y. (2011). A new method for preparing alumina nanofibers by electrospinning technology. *Textile Research Journal*, 81(2), 148-155.
- [53] Ruiz-Rosas, R., Bedía, J., Rosas, J. M., Lallave, M., Loscertales, I. G., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2012). Methanol decomposition on electrospun zirconia nanofibers. *Catalysis today*, 187(1), 77-87.
- [54] Li, D., Wang, Y., & Xia, Y. (2003). Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. *Nano letters*, 3(8), 1167-1171.
- [55] Rahim, M. A., Hameed, R. A., & Khalil, M. W. (2004). Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *Journal of power sources*, 134(2), 160-169.
- [56] Mazloum-Ardakani, M., Beitollahi, H., Ganjipour, B., Naeimi, H., & Nejati, M. (2009). Electrochemical and catalytic investigations of dopamine and uric acid by modified carbon nanotube paste electrode. *Bioelectrochemistry*, 75(1), 1-8.
- [57] Ardakani, M. M., Taleat, Z., Beitollahi, H., Salavati-Niasari, M., Mirjalili, B. B. F., & Taghavinia, N. (2008). Electrocatalytic oxidation and nanomolar determination of guanine at the surface of a molybdenum (VI) complex- TiO_2 nanoparticle modified carbon paste electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624(1), 73-78.
- [58] Scott, K., Cotlarciuc, I., Hall, D., Lakeman, J. B., & Browning, D. (2008). Power from marine sediment fuel cells: the influence of anode material. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(9), 1313.
- [59] Schultz, T., & Sundmacher, K. (2005). Rigorous dynamic model of a direct methanol fuel cell based on Maxwell-Stefan mass transport equations and a Flory-Huggins activity model: Formulation and experimental validation. *Journal of power sources*, 145(2), 435-462.
- [60] Hu, J. M., Zhang, J. Q., & Cao, C. N. (2004). Oxygen evolution reaction on IrO_2 -based DSA® type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(8), 791-797.
- [61] Mansfeld, F. (2005). Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves. *Corrosion Science*, 47(12), 3178-3186.
- [62] Kapałka, A., Fóti, G., & Comninellis, C. (2008). Determination of the Tafel slope for oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes. *Electrochemistry Communications*, 10(4), 607-610.
- [63] Petrii, O. A., Nazmutdinov, R. R., Bronshtein, M. D., & Tsirlina, G. A. (2007). Life of the Tafel equation: Current understanding and prospects for the second century. *Electrochimica acta*, 52(11), 3493-3504.
- [64] Gileadi, E., & Kirowa-Eisner, E. (2005). Some observations concerning the Tafel equation and its relevance to charge transfer in corrosion. *Corrosion science*, 47(12), 3068-3085.
- [65] Bockris, J. O. M., & Potter, E. C. (1952). The mechanism of hydrogen evolution at nickel

- cathodes in aqueous solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 20(4), 614-628.
- [66] Bates, M. K., Jia, Q., Ramaswamy, N., Allen, R. J., & Mukerjee, S. (2015). Composite Ni/NiO-Cr₂O₃ catalyst for alkaline hydrogen evolution reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(10), 5467-5477.