

친핵성 용매 중에서 자발적 환원반응에 의한 음이온 교환막 수전해용 Fe/Ni 나노 촉매의 제조 및 특성

대관하¹ · 노립신¹ · 이재영² · 이흥기^{1,2,†}

¹우석대학교 에너지전기공학과, ²우석대학교 수소연료전지 부품 및 응용기술 지역혁신센터

Preparation and Characterization of Fe/Ni Nanocatalyst in a Nucleophilic Solvent for Anion Exchange Membrane in Alkaline Electrolysis

GUANXIA DAI¹, LIXIN LU¹, JAEYOUNG LEE², HONGKI LEE^{1,2,†}

¹Department of Electricity and Electrical Engineering, Woosuk University, 443 Samnye-ro, Samnye-eup, Wanju 55338, Korea

²Hydrogen Fuel Cell Parts and Applied Technology RIC, Woosuk University, 151 Dunsan1-ro, Bongdong-eup, Wanju 55315, Korea

†Corresponding author :
hongkil@woosuk.ac.kr

Received 7 September, 2021
Revised 27 September, 2021
Accepted 11 October, 2021

Abstract >> To synthesize Fe/Ni nanocatalysts loaded on carbon black, Iron(II) acetylacetonate and nickel (II) acetylacetonate and were reduced to Fe and Ni metallic nanoparticles by a spontaneous reduction reaction. The distribution of the Fe and Ni nanoparticles was observed by transmission electron microscopy, and the loading weight of Fe/Ni nanocatalysts on the carbon black was measured by thermogravimetric analyzer. The elemental ratio of Fe and Ni was estimated by energy dispersive x-ray analyzer. It was found that the loading weight of Fe/Ni nanoparticles was 6.23 wt%, and the elemental ratio of Fe and Ni was 0.53:0.40. Specific surface area was measured by BET analysis instrument and I-V characteristics were estimated.

Key words : Anion exchange membrane(음이온 교환막), AEM water electrolysis(AEM 수전해), Fe nanocatalyst(철 나노촉매), Ni nanocatalyst(니켈 나노촉매)

1. 서론

물의 전기 분해는 무한한 H₂O를 사용하여 수소와 더불어 부산물로 순수한 산소만을 생성하기 때문에 수소 생산을 위한 가장 청정한 방법으로 알려져 있으며, 지구 온난화 문제가 심각해짐에 따라 그 유용성이 크게 증가할 것으로 기대된다^{1,4)}. 미래의 수전

해 공정에서는 태양, 풍력 및 바이오매스 등과 같은 지속 가능한 에너지원에 의해 생산되는 직류(direct current, DC) 전력을 사용할 것이며, 현재 세계 수소 생산량의 4%만이 수전해에 의해 생산되고 있지만, 이 양은 지속적으로 크게 증가 할 것으로 예상되고 있다. 이 공정은 전해질, 작동 조건 및 이온물질(OH⁻, H⁺, O₂) 등에 따라 크게 다음의 3가지 유형으로 분

류 할 수 있다: (i) 알칼리 수전해(alkaline water electrolysis, AWE), (ii) 고분자 전해질막 수전해(polymer electrolyte membrane, PEM), (iii) 고체 산화물 수전해(solid oxide electrolysis, SOE)^{5,6)}.

알칼리 수전해 장치는 수전해 셀, 전해조, 수소 및 산소의 저장탱크, 초순수 제조 장치, 구동 및 제어 장치(balance of plant, BOP) 등으로 구성돼 있으며, 수전해 스택의 구조는 세퍼레이터, 촉매 및 전극, 기액 확산층, 바이폴라 플레이트로 구성되어 있다^{7,9)}. 전기 화학적으로 물을 분해하기 위해서 촉매층이 부착된 전극층은 전력 공급 장치에 연결되어야 하고, 전극들 사이에 세퍼레이터가 위치한다. 세퍼레이터를 통해 이온 전달 및 전극들 사이의 전자 전달이 진행되며, AWE에서 세퍼레이터는 액체 전해질이 충전된 다공성 물질 (다이어프램)을 사용하고, 음이온 교환막(anion exchange membrane, AEM)에서는 음이온 전도성을 갖는 고분자 막을 세퍼레이터로 사용하며, 이것은 발생된 수소와 산소의 혼합을 방지한다.

캐소드 전극층에 부착된 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER) 촉매는 2분자의 물을 분해 시켜서 1분자의 수소 (H_2)와 2개의 하이드록시 이온 (OH^-)을 생성하며, 생성된 H_2 는 캐소드 촉매 표면으로부터 떨어져서 기포 형태로 재결합 되어 방출되게 된다. HER 촉매로 백금과 같은 귀금속이 가장 우수한 것으로 알려져 있지만, 산성 조건에서 작동되는 PEM 수전해와는 달리 AEM 수전해에서는 Ni, Fe, Co 등과 같은 저가의 전이금속도 촉매로 사용될 수 있다^{10,11)}. 최근에는 니켈을 주로 사용하는 연구들이 많이 이루어지고 있다. 예를 들어서 백금 촉매의 사용량을 낮추기 위해서 니켈을 도핑하거나, 금속 유기 골격체(metal organic framework, MOF)에 니켈 나노 촉매를 도입하는 연구가 많이 수행되고 있다. 또한, 탄소, 질소, 인, 황 등과 같은 비금속 원소를 도핑한 니켈 촉매에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다^{12,13)}.

본 연구에서는 친핵성 용매 중에서 Fe 및 Ni 전구체를 자발적으로 환원시켜서 AEM 캐소드용 Fe/Ni 혼합 촉매를 제조하였고, Fe/Ni 혼합비가 촉매 활성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 재료

Fe/Ni 혼합 촉매를 제조하기 위한 금속 전구체로서 Iron (II) acetylacetonate ($Fe [acac]_2$)와 nickel (II) acetylacetonate ($Ni [acac]_2$)와 는 Sigma-Aldrich (Louis, Missouri, USA)사 제품을 구입하였으며, 사용 전에 아세톤에서 재결정하여 사용하였다. 친핵성 용매로는 덕산종합과학(Seoul, Korea)의 N,N-dimethylformamide (DMF)를 사용하였고, 촉매 담체로서 카본블랙은 Cabot Switzerland GmbH 사의 Vulcan XC-72를 사용하였다. 음이온 아이노머는 Fumatech BWT GmbH (Schaffhausen, Switzerland)사의 Fumion FAA-3-SOLUT-10를 사용하였다. 이것은 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) 용매에 10%의 농도로 용해되어 있다. 캐소드 측의 전극 제조를 위한 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL)은 Fuel Cells Etc (College Station, Texas)사의 GDL-CT를 사용하였고, 애노드 측의 기체 확산 전극(gas diffusion electrode, GDE)도 같은 회사의 2 mg/cm² Platinum Black – Cloth (WIS1009) 제품을 사용하였다. 음이온 전해질 막은 Fumatech BWT GmbH (Germany)사의 Fumapem FAA-3-PK-75를 구입하여 사용했다.

2.2 Ni/Pt 혼합 촉매 제조

비이커에 DMF 180 g과 카본블랙 20 g을 넣고, 750 Watts, 20 kHz의 초음파 분쇄기를 사용하여 70% 출력으로 3시간 처리하였고, 또 다른 비이커에서 DMF 20 g에 $Fe (acac)_2$ 0.12g과 $Ni (acac)_2$ 0.08 g을 같이 용해시켰다. 그리고, 같은 조건으로 초음파를 유지하면서 90°C에서 5시간 유지하였다. 이 과정에서 금속 전구체는 친핵성 DMF 용액 중에서 자발적으로 환원되어 금속 나노입자가 카본블랙 표면에 담지된다. 그리고, 감압 여과 시킨 후 아세톤으로 3회 세척 여과하였다. 이어서 50°C에서 5시간 건조 후, 350°C에서 30분 처리하고, 테스케이터에 보관하였다. 열중량 분석에 의해 카본블랙에 담지된 5.5 wt%

의 Fe/Ni 촉매 중량을 평가하였고, EDS 분석에 의해 담지된 Fe:Ni의 원소비를 확인하였다.

2.3 전극 및 MEA 제작

캐소드 측 전극을 제작하기 위해 먼저 촉매 잉크는 위에서 제조된 Fe/Ni/카본블랙과 음이온 아이노머 성분의 중량비가 9:1이 되도록 9:1 중량비의 이소프로필 알코올/물 혼합 용액에 섞어서 사용하였다. 촉매량이 0.4 mg/cm²이 되도록 스프레이 코팅하였다. 실온에서 24시간 건조하고, 130°C에서 30분 소결하여 캐소드 전극을 제작하였다. 애노드 전극은 Fuel Cells Etc. (Texas)사의 제품을 구입하여 사용하였다. 제작된 전극을 2×2 cm² (active area 4 cm²)로 커팅한 후 음이온 전해질 막을 사이에 두고 130°C에서 2분 간 100기압의 압력으로 압착하여 MEA를 제작하였다. 제작된 MEA를 티타늄 메쉬를 포함한 단전지 셀에 조립하여 테스트 하였다.

2.4 수전해 셀 테스트

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

2.5 기기분석/특성분석

제조된 Fe/Ni/카본블랙 촉매의 모폴로지 및 원소 조성을 확인하기 위해서 전계 방사형 주사 전자현미경(FE-SEM, JMS-6701F, JEOL)과 에너지 분산 X선 분광분석기 (EDS, JED-2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer, JEOL)를 사용하였다. 가속 전압은 15 kV 이었다. 또한, Fe/Ni 나노 촉매의 형상 및 크기를 확인하기 위해 Fe/Ni/카본블랙을 200 kV의 가속 전압에서 고분해 투과 전자현미경 (HR-TEM, Hitachi

S-4100)을 사용하여 관찰하였다. Fe/Ni 나노 촉매의 담지량을 평가하기 위해서 상온에서 800°C까지 열중량 분석 (TherMax 500, Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA)을 실시하였다. 10 mg 정도의 샘플을 TGA 장치에 넣고 실온에서 800°C까지 10°C/min의 승온속도로 분석하였고, 이때 20 mL/min의 유속으로 공기를 흘려주면서 분석하였다. 그리고 제조된 Fe/Ni/카본블랙 촉매의 비표면적을 평가하기 위해서 비표면적 측정장비(ASAP 2020, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 금속 전구체들의 자발적 환원 반응에 의해 생성된 Fe와 Ni 금속이 생성된 것을 확인하기 위해 제조된 Fe/Ni/카본블랙의 모폴로지를 SEM으로 관찰하였다. 또한, 해당 면에 대한 원소 조성을 확인

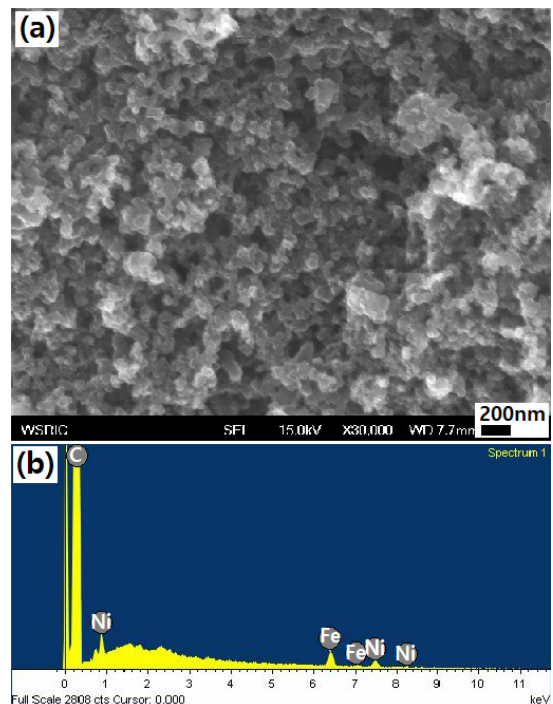


Fig. 1. (a) SEM image and (b) EDS spectroscopy for Fe/Ni/Carbon black

하기 위해 EDS 분석을 하였다. EDS 분석 결과 Fe와 Ni의 특성 피크만 관찰되며, 금속 전구체 중의 산소 특성 피크는 전혀 검출되지 않았다. 이와 같은 결과는 친핵성 용매 중에서 Fe(acac)₂ 및 Ni(acac)₂의 자발적 환원 반응에 의한 Fe 및 Ni 금속이 형성되는 메커니즘으로 설명할 수 있다^{14,15}. 즉, 친핵성 용매 중에서 금속 전구체 중 일부가 환원되어 카본블랙 표면부에서 핵을 형성하며, 이후 주변의 금속 전구체 분자들이 확산에 의해 핵으로 이동하여 환원이 일어나면서 금속 나노 촉매 입자로 성장하게 되는 것이다. EDS 분석에 의해 Fe:Ni의 원소비는 0.53:0.40임을 확인하였다.

Fig. 2는 카본블랙에 부착된 Fe/Ni 금속 촉매의 담지량을 평가하기 위한 TGA 분석 결과이다. Fe는 150°C 정도의 낮은 온도의 공기 분위기에서도 산화가 잘 일어나며, Ni도 590°C 정도의 공기 분위기에서 산화가 일어난다. 그렇지만 탄소가 존재하는 조건에서는 환원 반응이 동시에 일어나게 된다¹⁶. 따라서 탄소가 존재하는 분위기에서는 금속의 산화에 의한 열중량 증가가 관찰되지 않는다. Fig. 2의 열중량 곡선에서, 570°C 정도에서는 더 이상 중량 감소가 없으며, 그 이상에서는 탄소가 모두 제거된 상태에서 Fe 및 Ni의 산화에 의해 미세한 중량 증가가 일어났다. 따라서, 금속 촉매 담지량은 570°C에서의 잔류 중량으로 평가하였으며, 금속 촉매/카본블랙에서 6.23 wt%

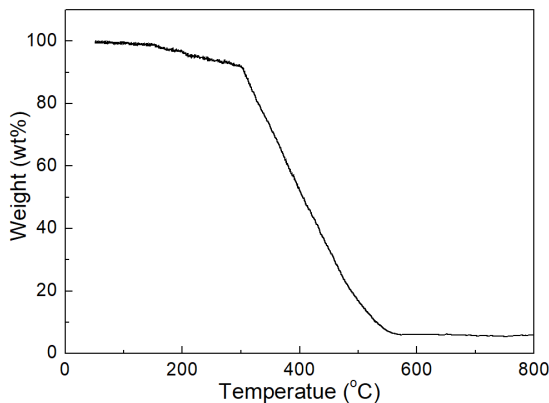


Fig. 2. TGA curve for Fe/Ni/Carbon black

의 Fe/Ni 촉매가 담지된 것을 확인하였다.

Fig. 3는 카본블랙 표면에 담지된 Fe/Ni 나노 촉매를 TEM으로 관찰한 사진이다. 구형에 가까운 나노 입자들이 전반적으로 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있으며, 이는 환원된 Fe 및 Ni 금속 원소들이 나노 입자 형태의 촉매를 구성하고 있는 것을 보여준다. 따라서, 친핵성 용매인 DMF 중에서 acetylacetonate계 금속 전구체를 처리할 경우 별도의 환원제 없이도 촉매를 제조할 수 있다는 것을 확인하였다. 나노 입자의 크기를 측정하기 위해서 고배율로 관찰하고, image analyzer에 의해 입자 크기 평균값은 4.45 nm이었다.

Fig. 4는 지지체로 사용된 (a) 카본블랙과 (b) Fe/Ni 담지 카본블랙의 BET 흡착 등온선을 나타내었다. 카본블랙의 BET 비표면적은 233.9 m²/g이고, Fe/Ni 담지 카본블랙의 비표면적은 116.7 m²/g이었다. 이 결과는 Fe 나노입자 및 Ni 나노입자가 카본블랙의 기공 입구를 막음으로서 비표면적이 50.2% 감소한 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위해 Fig. 5에서와 같이 기공의 지름 크기에 따른 비표면적의 분포를 비교하였다. 비표면적의 감소는 주로 30 nm 이하의 지름 크기를 갖는 기공이 금속 촉매들에 의해 막힘으로써 나타났고, 50 nm 이상의 지름 크기에 대

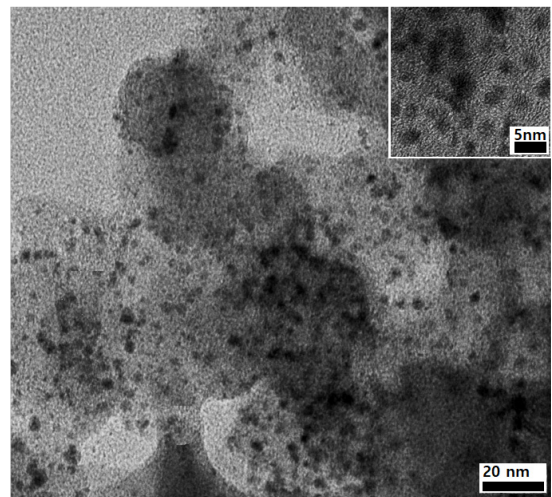


Fig. 3. TEM image for Fe/Ni/Carbon black

해서는 큰 변화가 없는 것을 볼 수 있다.

제조된 Fe/Ni/카본블랙 촉매를 사용하여 제작한 수전해 셀의 I-V 특성을 Fig. 6에 나타내었으며, 1.92 V에서 전류밀도 285 mA/cm²를 얻었다. 이 값은 AWE에 비해서는 I-V 특성이 우수하였지만, 다른 AEM에 비해서는 약간 낮은 특성을 나타내었다.

본 연구를 통해서 금속 전구체의 자발적 환원반응에 의해 Fe/Ni 촉매를 제조할 수 있다는 것을 확인하였으며, 촉매 크기를 더 작게 하여 촉매 표면적을 넓히고, 카본블랙 미세 가공의 막힘을 방지함으로써 촉매활성을 개선하는 연구를 수행할 필요함을 알 수 있다.

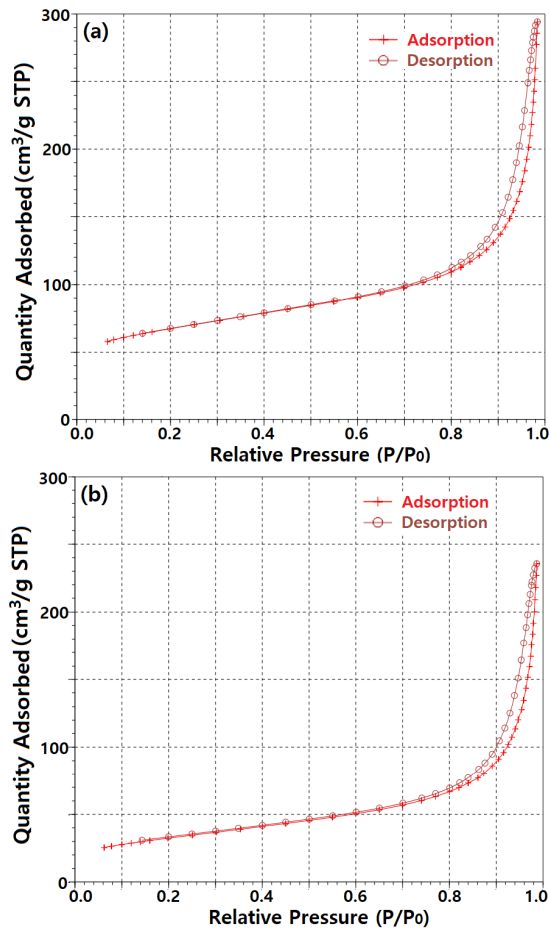


Fig. 4. BET hysteresis curves for (a) carbon black and (b) Fe/Ni/Carbon black

4. 결론

친핵성 용매 조건에서 금속 전구체의 자발적 환원 반응을 이용하여 Fe/Ni/카본블랙 촉매를 제조할 수 있었으며, 그 특성은 다음과 같다.

- 1) 금속 촉매/카본블랙에서 Fe/Ni 촉매의 담지량은 6.23 wt%이었고, Fe:Ni의 원소비는 0.53:0.40임을 확인하였다.
- 2) 구형의 Fe 및 Ni 나노 입자들이 카본블랙 표면에 비교적 고르게 분포되어 있으며, 입자 평균 크기는 4.45 nm이었다.
- 3) Fe 및 Ni 나노 입자가 카본블랙의 30 nm 이하

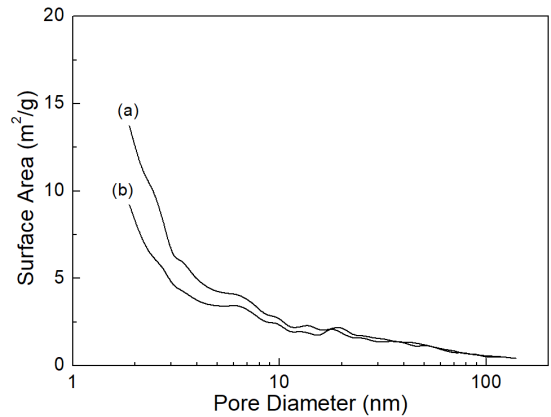


Fig. 5. Surface area vs. pore diameter for (a) carbon black and (b) Fe/Ni/Carbon black

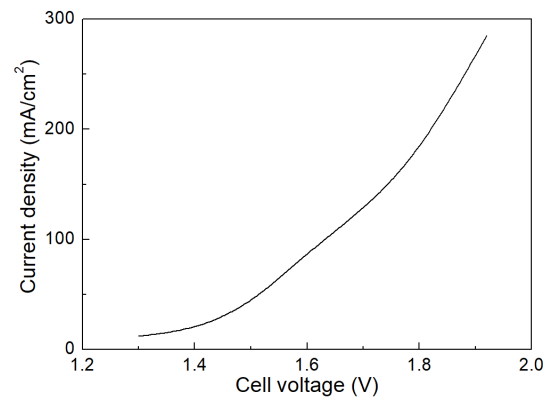


Fig. 6. Voltage vs. current performances for AEM water electrolysis cell

의 지름 크기를 갖는 기공들을 막음으로서 비표면적이 50.2% 정도 감소하였다.

4) I-V 특성을 개선하기 위해 Ni/Pt 촉매 크기를 더 작게 하여 촉매 표면적을 넓히고, 카본블랙 비표면적을 넓히는 연구가 필요함을 알 수 있다.

후 기

본 연구는 2020년도 산업통상자원부의 산업기술 혁신사업의 연구비 지원을 받아 수행된 연구입니다 (No. 20203030030040).

References

1. J. M. Han, J. W. Kim, K. K. Bae, C. S. Park, S. U. Jeong, K. J. Jung, K. S. Kang, and S. H. Kim, "Intermittent operation induced deactivation mechanism for HER of Ni-Zn-Fe electrode for alkaline electrolysis", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 31, No. 1, 2020, pp. 8-22, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.1.8>.
2. K. W. Cho, Y. H. Lee, J. H. Han, J. S. Yu, and T. W. Hong, "Composite TiN-Al₂O₃ syntheses and hydrogen permeability characteristics evaluation", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 31, No. 2, 2020, pp. 177-183, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.2.177>.
3. 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. 14623-14686, doi: <https://doi.org/10.1039/C4CC06879C>.
4. R. Kannan, A. R. Kim, and D. J. Yoo, "Enhanced electro-oxidation of methanol, ethylene glycol, glycerol, and xylitol over a polypyrrole/manganese oxyhydroxide/palladium nanocomposite electrode", Vol. 44, 2014, pp. 893-902, doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0706-y>.
5. B. R. Lee, H. J. Lee, J. H. Heo, C. W. Moon, and H. K. Lim, "Stochastic techno-economic analysis of H₂ production from power-to-gas using a high-pressure PEM water electrolyzer for a small-scale H₂ fueling station", *Sustainable Energy & Fuels*, Vol. 3, No. 9, 2019, pp. 2521-2529, doi: <https://doi.org/10.1039/C9SE00275H>.
6. J. Chi and H. M. 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).
7. S. Trasatti, "Water electrolysis: who first?", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 476, No. 1, 1999, pp. 90-91, Retrieved from <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=1371202>.
8. R. Gazey, S. K. Salman, and D. D. Aklil-D'Halluin, "A field application experience of integrating hydrogen technology with wind power in a remote island location", *J. Power Sources*, Vol. 157, No. 2, 2006, pp. 841-847, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.084>.
9. M. S. Naughton, F. R. Brushett, and P. J. Kenis, "Carbonate resilience of flowing electrolyte-based alkaline fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 196, No. 4, 2011, pp. 1762-1768, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.114>.
10. 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", *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, Vol. 49, No. 2, 2016, pp. 159-165, doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.2.159>.
11. H. S. Cho, W. C. Cho, and C. H. Kim, "Low-temperature alkaline water electrolysis", *KIC News*, Vol. 21, No. 8, 2018, pp. 23, Retrieved from <https://www.cheric.org/PDF/PIC/PC21/PC21-5-0023.pdf>.
12. A. Kiani and S. Hatami, "Fabrication of platinum coated nanoporous gold film electrode: a nanostructured ultra low-platinum loading electrocatalyst for hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 11, 2010, pp. 5202-5209, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.014>.
13. V. Vij, S. Sultan, A. Harzandi, A. Meena, J. Tiwari, W. Lee, T. Yoon and K. 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>.
14. 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, p. 5498-5503, doi: <https://doi.org/10.1021/cm0506555>.
15. 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>.
16. T. O. Kang, K. I. Lee, and J. K. Yoon, "The reduction mechanism of Nickel Oxide with Graphite", *Korean Journal of Metals and Materials*, Vol. 15, No. 2, 1977, pp. 147, Retrieved from http://www.kjmm.or.kr/past/view_kiss.asp?a_key=133876#.