Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 35, No. 5, 2024, pp. 591~600
DOI: https://doi.org/10.7316/JHNE.2024.35.5.591

JHNE
pISSN 1738-7264 • eISSN 2288-7407

건식 공정에서 금속 전구체의 자발적 환원 반응에 의해 제조된 Ni-Pt/탄소 나노 촉매의 특성

이재영[1] · 이홍기[1,2†]

[1]우석대학교 수소연료전지 부품 및 응용기술 지역혁신센터, [2]우석대학교 에너지전기공학과

Characterization of Ni-Pt/C Nanocatalysts Prepared by Spontaneous Reduction Reaction of Metallic Precursors in Dry Process

JAEYOUNG LEE[1], HONGKI LEE[1,2†]

[1]Hydrogen Fuel Cell Regional Innovation Center, Woosuk University, 151 Dunsan 1-ro, Bongdong-eup, Wanju 55315, Korea
[2]Department of Energy & Electrical Engineering, Woosuk University, 66 Daehak-ro, Jincheon-eup, Jincheon 27841, Korea

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

Received 9 September, 2024
Revised 24 October, 2024
Accepted 25 October, 2024

Abstract >> Fe-Pt/C nanocatalysts were prepared via spontaneous reduction reaction of nickel(II) acetylacetonate and platinum(II) acetylacetonate on the surface of carbon black in dry process, and their morphology and elemental analysis were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy. The loading weight of the nanocatalysts was measured by thermogravimetric analysis and the surface area was measured by BET analysis. TEM observation showed that Ni and Pt nanoparticles was well dispersed on the carbon black and their average particle size was 4.21 nm. The loading weight of Ni-Pt nanocatalysts on the carbon black was 5.96-6.83 wt%, and the value increased with increasing nickel(II) acetylacetonate content. As the Ni-Pt loading weight increased, the specific surface area decreased significantly by more than 70%, because Ni-Pt nanoparticles block the micropores of carbon black. I-V characteristics showed that water electrolysis performance increased with increasing Pt nanocatalyst content.

Key words : AEM water electrolysis(AEM 수전해), Ni nanocatalyst(니켈 나노 촉매), Pt nanocatalyst(백금 나노 촉매), Dry process(건식법)

1. 서 론

지구상에 무한으로 존재하는 물을 전기 분해하면 순수한 수소와 더불어 부산물로 순수한 산소만 생성되기 때문에 이 방법은 수소 생산을 위한 가장 청정한 방법으로 알려져 있다[1-3]. 최근 지구 온난화 문제가 심각해짐에 따라 탄소 에너지원에서 수소 에너지원으로 전환되고 있으며 이에 따라 수소를 생산할

2024 The Korean Hydrogen and New Energy Society. All rights reserved.

수 있는 수전해 기술의 유용성은 지속적으로 증가하고 있다. 수전해 공정에서는 직류(direct current, DC) 전력을 사용하여 수소를 생산하며 신재생 에너지원인 태양, 풍력, 파력, 조력 및 바이오매스 등과 연계함으로써 지속 가능한 에너지원에 의해 DC를 공급하는 방향으로 진행되고 있다. 2020년 세계적으로 생산되는 수소량은 약 1억 톤 정도이며 그 가운데 대부분은 그레이 수소 방식으로 생산되고 있고 블루 수소는 약 1백만 톤 남짓하며 그린수소는 아직 시장을 논의하기에 매우 미흡한 상황이다. 그렇지만 그린 수소 생산량은 지속적으로 크게 증가할 것으로 예상된다. 수전해 공정은 전해질, 작동 조건 및 이온 물질 등에 따라 크게 알칼리 수전해(alkaline water electrolysis, AWE), 양이온 교환막 수전해(proton exchange membrane, PEM), 고체 산화물 수전해(solid oxide electrolysis) 등과 같은 3가지 유형으로 분류할 수 있다. 또한 최근에는 미생물 전기 분해 전지도 활발히 연구되고 있다[1-10].

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 기반하여 구축된 현대 사회는 더 많은 탄소 에너지를 소비하고 있으며 이에 따라 지구 온난화를 유발하는 CO_2 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 있다[8-10].

음이온 교환막 수전해(anion exchange membrane, AEM) 장치에서 물 분자의 분해 메커니즘은 다음과 같다[11,12].

캐소드: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

애노드: $2OH^- \rightarrow H_2O + 1/2O_2 + 2e^-$

전체: $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$

먼저 캐소드 측의 촉매층에 2개의 전자(e^-)가 공급되면 2분자의 물이 분해되어 1분자의 수소(H_2)와 2개의 하이드록실 이온(OH^-)을 생성한다. 생성된 H_2는 캐소드 표면으로부터 기포 형태로 방출되고 OH^- 이온은 음이온 막을 통해 애노드 측으로 전달된 후 1분자의 H_2O와 1/2분자의 O_2를 생성한다. 생성된 O_2는 애노드 전극 표면으로부터 기포 형태로 방출된다. 이 공정은 30-80℃ 정도의 온도에서 작동한다.

캐소드 측의 수소 발생 반응 촉매로 Pt와 같은 귀금속이 가장 우수한 것으로 알려져 있지만 산성 조건에서 작동하는 PEM과는 달리 AEM에서는 Ni, Fe, Co 등과 같은 저가의 전이금속 역시 촉매로 사용될 수 있다[13-16]. 최근에는 Ni을 주로 사용하는 연구들이 많이 이루어지고 있다. 예를 들어 Pt 촉매의 사용량을 낮추기 위해서 Ni을 도핑하거나 금속 유기 골격체(metal organic framework)에 Ni 나노 촉매를 도입하는 연구가 많이 수행되고 있다.

본 연구에서는 AEM 장치의 캐소드에서 사용될 수 있는 Ni-Pt 혼합 촉매를 제조하기 위하여 건식법으로 카본블랙 표면 위에서 Ni와 Pt 전구체를 자발적 환원 반응시켰고[17,18] 그 촉매 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

금속 전구체를 건식법에 의해 고온에서 카본블랙 표면에 자발적 환원시켜서 Ni-Pt 혼합 촉매를 제조하기 위해서 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)의 nickel(II) acetylacetonate (Ni[acac]$_2$)와 platinum(II)

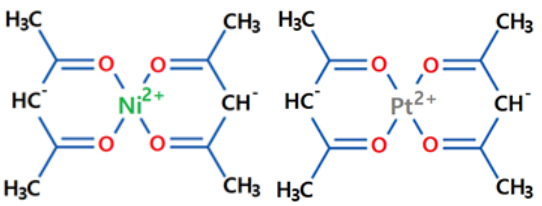

Fig. 1. Chemical structures for metallic precursors

acetylacetonate (Pt[acac]$_2$)를 구입하였고 그 화학적 구조는 Fig. 1과 같다. 촉매 담지체로 사용된 카본블랙은 Cabot Switzerland GmbH (Schaffhausen, Switzerland)의 Vulcan XC-72이었고 음이온 아이노머는 N-methyl-pyrrolidone에 4차 암모늄염을 갖는 폴리아로마틱 폴리머가 10% 용해되어 있는 Fumatech BWT GmbH (Bietigheim-Bissingen, Germany)의 Fumion FAA-3-SOLUT-10 제품을 사용하였으며 음이온 전해질 막은 Fumapem FAA-3-PK-75 제품(Fumatech BWT GmbH)을 사용하였다. 캐소드 및 애노드 전극 제조를 위한 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL)은 각각 Fuel Cells Etc (Bryan, TX, USA)의 GDL-CT와 2 mg/cm^2 platinum black-cloth (W1S1009)를 사용하였다.

2.2 Ni-Pt 혼합 촉매 제조

카본블랙 20 g에 음이온 아이노머 1 g, Ni(acac)$_2$ 및 Pt(acac)$_2$ 20 g을 균일하게 혼합하고 질소 분위기에서 밀봉한 후 180℃에서 30분 동안 유지하였다. 이때 Ni(acac)$_2$와 Pt(acac)$_2$의 혼합비는 Table 1과 같다. 이 과정에서 금속 전구체들이 승화되어 카본블랙 공간 내로 침투한 후 자발적으로 환원되어 결정핵을 생성하고 지속적으로 공급되는 금속 전구체들이 결정핵에서 환원되어 성장함으로써 금속 나노입자로 변환되어 카본블랙 표면 부근에 부착된다. 그리고 미반응 전구체들을 제거하기 위하여 아세톤에 용해시키고 감압 여과하였다. 아세톤으로 2회 더 세척 여과하여 순도를 높였다. 이어서 50℃에서 5시간 건조 후 150℃의 질소 분위기에서 30분 처리하고 데시케이터에 보관하였다.

Table 1. Weight ratio of catalyst precursors

Metallic precursors	Weight fraction					
Ni(acac)$_2$	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.0
Pt(acac)$_2$	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

2.3 전극 및 막전극 접합체 제작

캐소드 측 전극은 다음 절차에 따라 제조하였다. 먼저 촉매 슬러리를 제조하기 위하여 iso-propyl alcohol과 증류수를 9:1의 중량비로 혼합한 수용액 25 g에 2.2에서 제조된 Ni-Pt 나노촉매/카본블랙 18 g을 넣고 균질 혼합기를 사용하여 30분 동안 혼합하였다. 여기에 음이온 아이노머 용액 1 g과 에틸렌글리콜 6 g을 넣고 30분 더 균질 혼합하여 촉매 슬러리를 제조하였다. 제조된 촉매 슬러리를 GDL 위에 촉매량이 0.4 mg/cm^{2}가 되도록 바코팅하여 도포한 후 실온에서 24시간 건조하여 용매들을 증발시키고 이것을 130℃ 질소 분위기에서 30분 소결하여 캐소드 전극을 제작하였다. 애노드 전극은 Fuel Cells Etc 사의 제품을 그대로 사용하였다. 막전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)를 제조하기 위해 2×2 cm^2 크기로 절단된 캐소드 전극과 애노드 전극을 음이온 전해질 막을 사이에 두고 배치한 후 130℃에서 2분간 100기압의 압력으로 압착하였다. 제작된 MEA를 티타늄 메쉬를 포함한 단전지 셀에 조립하여 I-V 특성을 평가하였다.

2.4 수전해 셀 테스트

수전해 셀 테스트를 위해 물 공급부와 전력 공급장치를 연결하고 일정 전류하에서 전압의 변화를 측정하였다. 전압의 측정은 DC 파워 서플라이(EL-500P; DAEGIL, Daegu, Korea)를 사용하여 전류를 원하는 수준으로 조절하고 전압이 안정된 후 기록하였다. 테스트는 상온, 상압 조건에서 수행하였고 증류수, 산소, 수소는 자체 대류에 의하여 순환된다.

2.5 기기 및 특성 분석 분석

에너지 분산 X-선 분광 분석기(energy-dispersive X-ray spectroscopy [EDS], JED-2300; JEOL, Akishima, Japan)가 부착된 전계 방사형 주사 전자현미경(field emission scanning electron microscope [FE-SEM],

JMS-6701F; JEOL)을 사용하여 제조된 Ni-Pt/카본블랙 촉매 분말의 모폴로지 및 원소 조성을 분석하였다. 가속 전압은 15 kV였다. 또한 Ni-Pt 나노 촉매 입자의 형상 및 크기를 확인하기 위하여 제조된 Ni-Pt/카본블랙을 고분해 투과 전자현미경(high-resolution transmission electron microscopy [HR-TEM], S-4100; Hitachi, Chiyoda, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 가속 전압은 200 kV였다. Ni-Pt 나노 촉매의 담지량을 평가하기 위해 상온에서 800℃까지 열중량 분석(thermogravimetric analysis [TGA], TherMax 500; Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)을 수행하였다. 10 mg 정도의 Ni-Pt/카본블랙 샘플을 TGA 장치에 넣고 실온에서 800℃까지 10℃/min의 속도로 온도를 올리면서 열중량 분석하였고 이때 20 mL/min의 유속으로 공기를 흘려주었다. 그리고 제조된 Ni-Pt/카본블랙 촉매의 비표면적을 측정하기 위해서 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 측정 장비(ASAP 2020, Micrometritics Instrument, Norcross, GA, USA)를 사용하였다. 그리고 촉매층과 증류수의 친화성을 평가하기 위해서 동적 증기 흡착기(dynamic vapor sorption [DVS], Advantage-1; Surface Measurement Systems, Wembley, UK)를 사용하여 촉매의 흡습량을 평가하였다. 샘플 팬에 촉매 3 mg 정도를 넣고 DVS 항온실의 온도를 25℃로 설정한 후 상대 습도 95%RH 수증기를 200분 동안 촉매 샘플에 공급하면서 흡착되는 수분의 중량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 다양한 중량비의 $Ni(acac)_2$와 $Pt(acac)_2$가 자발적으로 환원되어 Ni와 Pt 금속 나노촉매가 담지된 카본블랙 촉매의 모폴로지를 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 또한 다양한 중량비로 제조된 촉매들의 원소 조성을 확인하기 위해 EDS 분석을 하였고 이 결과들은 Fig. 3에 나타내었다. Ni와 Pt 단독 또는 Ni-Pt 혼합 촉매에 관계없이 카본블랙의 형상은 유사하였다. EDS 분석 결과 $Ni(acac)_2$와 $Pt(acac)_2$는 모두 환원되어 금속 상태의 Ni 및 Pt 단독 또는 Ni-Pt 혼합 촉매의 특성 피크가 관찰되었으며 미반응 금속 전구체 중의 카르복시기에 있는 산소 특성 피크는 전혀

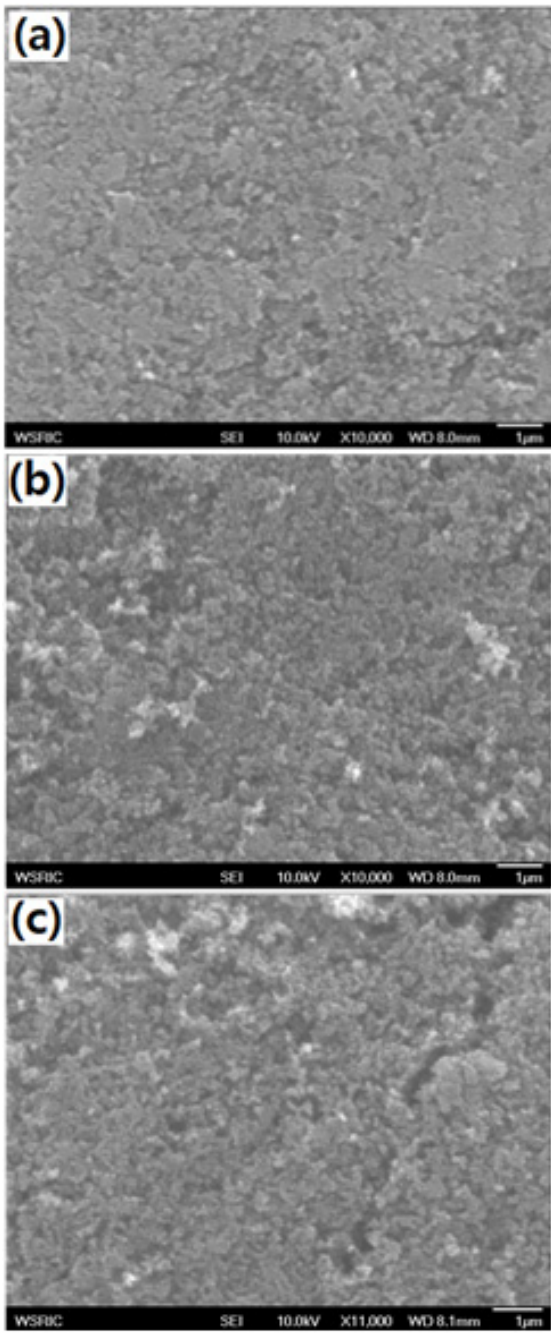

Fig. 2. SEM images for Ni-Pt/carbon black catalysts. Mixing ratios of $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$ were (a) 1.0:0.0, (b) 0.6:0.4, and (c) 0.0:1.0, respectively

검출되지 않았다. 이것은 금속 전구체가 승화되어 카본블랙 내부 공간으로 침투하여 들어간 후 별도의 환원제가 없는 환경에서도 자발적으로 환원되어 카본블랙 층간에서 금속 나노입자를 형성하는데 이 과정에서 아세틸아세토네이트기는 분해되어 아세트산 등의 형태로 제거되기 때문이다. EDS 분석을 통해서 분석한 Ni와 Pt의 원소 조성비를 Table 2에 나타내었고 금속 전구체 혼합비에 비례하여 Ni와 Pt의 혼합비가 비례함을 확인하였다.

Fig. 4는 카본블랙에 부착된 Ni-Pt 금속 촉매 담지량을 평가하기 위한 TGA 분석 결과이다. Ni는 공기 분위기에서 500℃ 이상에서 서서히 산화되기 시작하고 750℃ 이상에서는 빠른 속도로 산화되어 NiO가 된다. Pt도 500℃ 이상에서 서서히 산화되어 PtO_2가 되면서 중량이 증가하게 된다. 그렇지만 탄소가 존재하는 조건에서는 환원 반응이 동시에 일어나게 되므로 금속의 산화에 의한 열중량 증가가 관찰되지 않는다. Fig. 4의 열중량 곡선에서 카본블랙이 산화되면서 CO_2 형태로 모두 제거되어 중량이 급속히 감소하다가 카본블랙이 모두 제거되면 500℃ 이상에서는 금속 촉매들이 산화되면서 중량이 미약하게 증가한다. 따라서 금속 촉매 담지량은 중량 감소가 더 이상 없는 구간, 즉 금속 촉매의 산화에 의하여 중량이 일어나기 시작하는 지점에서의 잔류 중량으로 평가하였으며 그

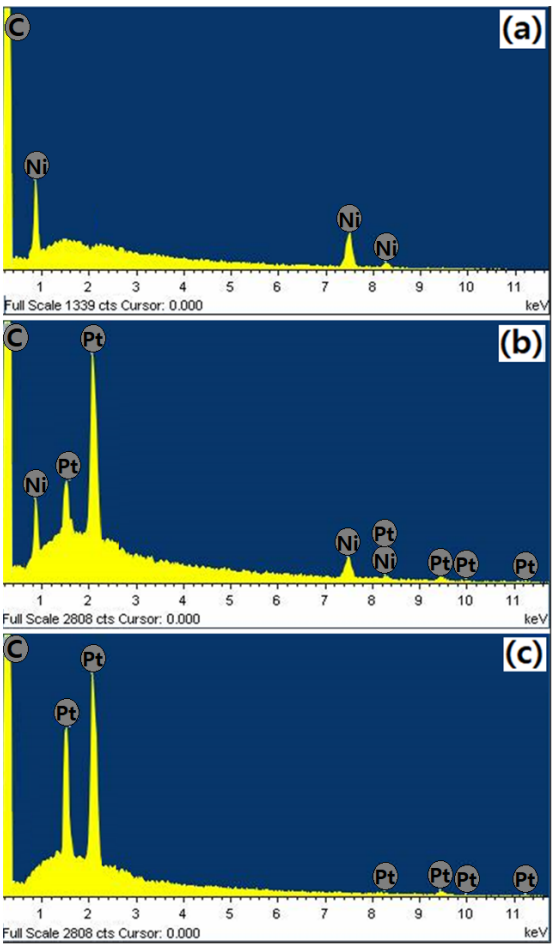

Fig. 3. EDS spectra for Ni-Pt/carbon black catalysts. Mixing ratios of $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$ were (a) 1.0:0.0, (b) 0.6:0.4, and (c) 0.0:1.0, respectively

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

Mixing ratios of $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$	Elemental ratio	
	Ni	Pt
1.0:0.0	1.00	0.00
0.8:0.2	0.72	0.28
0.6:0.4	0.55	0.45
0.4:0.6	0.39	0.61
0.2:0.8	0.24	0.76
0.0:1.0	0.00	1.00

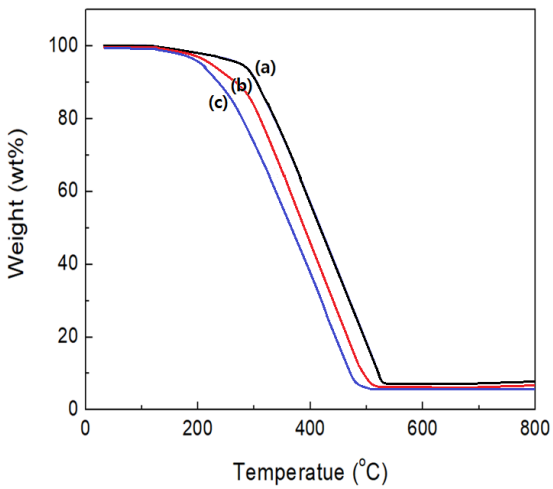

Fig. 4. TGA curves for Ni-Pt/carbon black catalysts. Mixing ratios of $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$ were (a) 1.0:0.0, (b) 0.6:0.4 and (c) 0.0:1.0, respectively

값들을 Table 3에 나타내었다. 카본블랙의 표면에 부착된 Ni, Pt 및 Ni-Pt 촉매 담지량은 5.96-6.83 wt% 정도였으며 Ni 전구체 함량이 높을수록 담지량이 약간씩 증가하였다.

Fig. 5는 카본블랙 표면에 담지된 Ni-Pt 나노 촉매를 HR-TEM으로 관찰한 사진이다. 이를 보면 구형에 가까운 나노 입자들이 전반적으로 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있으며 환원된 Ni 및 Pt 금속 원소들이 나노 입자 형태의 촉매를 구성하고 있는 것을 보여준다. 이는 180℃에서 아세틸아세토네이트계 금속 전구체를 30분 동안 유지하면 별도의 환원제 추가 없이도 금속 나노 촉매를 제조할 수 있다는 것을 의미한다. 나노 입자의 크기를 측정하기 위해서 고배율로 관찰하고 image analyzer를 활용하여 분석한 입자 크기 평균값은 4.21 nm였다.

Fig. 6은 촉매 담지체로 사용된 Fig. 6(a)의 카본블

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

Mixing ratios of $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$	Loading weight of Ni-Pt catalysts (wt%)
1.0:0.0	6.83
0.8:0.2	6.69
0.6:0.4	6.57
0.4:0.6	6.39
0.2:0.8	6.22
0.0:1.0	5.96

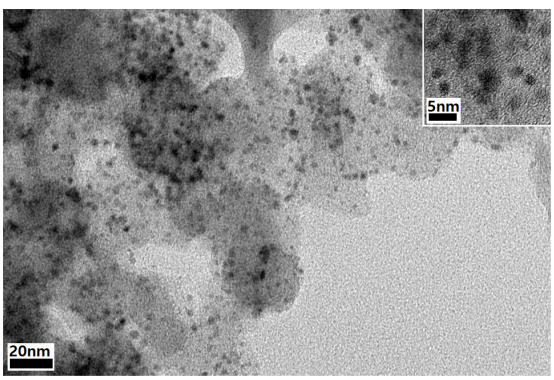

Fig. 5. TEM image for Ni-Pt/carbon black catalyst. Mixing ratio of $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$ was 0.6:0.4

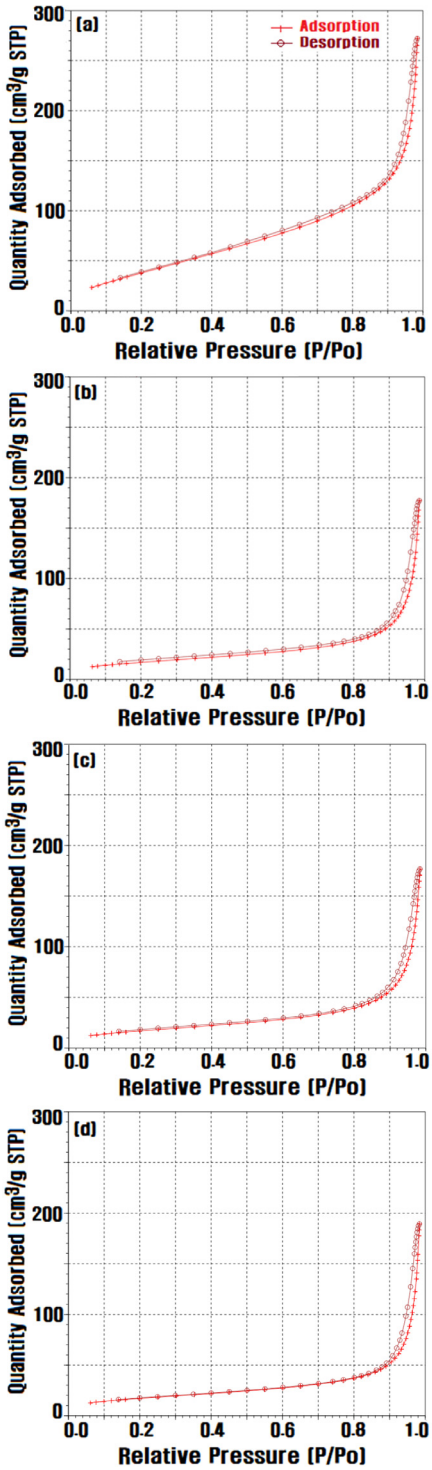

Fig. 6. BET hysteresis curves for (a) carbon black and (b-d) Ni-Pt/carbon black. Mixing ratios of $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$ were (b) 1.0:0.0, (c) 0.6:0.4, and (d) 0.0:1.0, respectively

랙과 Fig. 6(b)-(d)의 다양한 조성비의 Ni-Pt가 담지된 카본블랙의 BET 흡착 등온선 결과들을 나타내었으며 각각의 시료에 대한 BET 비표면적 결과를 Table 4에 정리하여 나타내었다. 금속 나노 입자가 담지되지 않은 카본블랙의 BET 비표면적은 214.8 m^2/g이고 Ni-Pt 나노 입자가 담지됨에 따라 그 값은 크게 감소하였다. Pt 나노 입자만 도입된 시료의 BET 비표면적은 62.4 m^2/g으로 카본블랙 자체의 비표면적 대비 70.9% 감소된 결과를 보여주었고 Ni 나노 입자만 도입된 시료의 BET 비표면적은 62.1 m^2/g으로 카본블랙 자체의 비표면적 대비 71.1% 감소된 결과를 보여주었다. 이것은 Ni 나노 입자 및 Pt 나노 입자가 카본블랙의 기공 입구를 막음으로서 비표면적이 매우 크게 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. 다만 Ni와 Pt 나노 입자의 비율이 BET 비표면적에는 영향을 미치지 않았는데 이것은 EDS 분석 결과에서 보듯이 Ni 나노 입자 생성 속도와 Pt 나노 입자 생성 속도가 유사하기 때문이다.

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

Mixing ratios of $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$	BET surface area (m^2/g)
Carbon black	214.8
1.0:0.0	62.1
0.8:0.2	60.2
0.6:0.4	62.8
0.4:0.6	60.7
0.2:0.8	63.5
0.0:1.0	62.4

Ni 및 Pt 금속 나노 입자에 의한 카본블랙의 기공 막힘 현상을 확인하기 위해서 Fig. 7에서와 같이 기공 크기별 비표면적의 변화를 비교하여 나타내었다. 기공 크기별 비표면적 분포를 분석한 결과 기공 크기가 작아짐에 따라 비표면적 감소 현상이 더 크게 나타났다. 즉 금속 입자의 평균 입자 사이즈(4.21 nm)보다 작은 미세 기공은 입자 하나에 의해서도 기공이 막힐 수 있으므로 비표면적 감소 효과가 더 크게 나타나게 되는 것이다[19]. 또한 입구 지름이 큰 기공이라도 나노 입자들이 기공 내부에 생성됨으로써 40 nm 이하의 지름 크기를 갖는 기공들의 비표면적이 크게 감소하였다.

Fig. 8은 25℃, 상대습도 95%RH에서 Fig. 8(a) 담지체로 사용된 카본블랙과 Fig. 8(b)-(d) 다양한 조성비의 Ni-Pt가 담지된 카본블랙의 흡습 특성을 나타내었고 200분 동안 흡수된 흡습량을 Table 5에 나타내었다. 금속 촉매 담지량이 증가함에 따른 카본블랙의 흡습량 경향은 Table 4의 비표면적 경향과 유사하게 감소하였다. 카본블랙 자체의 흡습량은 8.85 wt%이고 금속 나

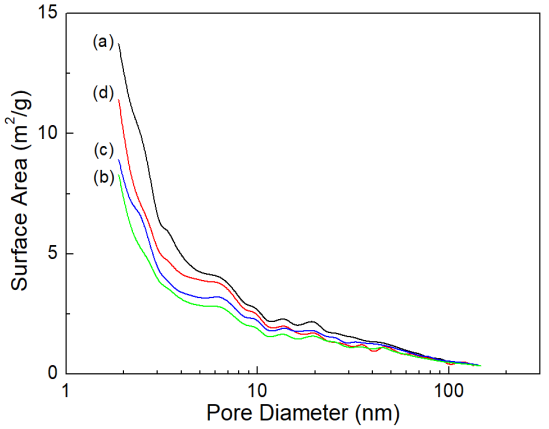

Fig. 7. Surface area vs. pore diameter for (a) carbon black and (b-d) Ni-Pt/carbon black. Mixing ratios of $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$ were (b) 1.0:0.0, (c) 0.6:0.4, and (d) 0.0:1.0, respectively

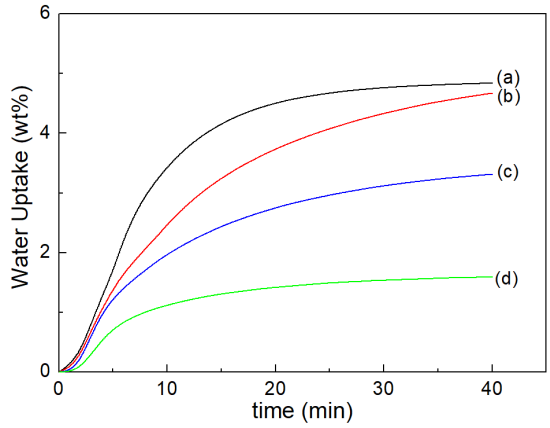

Fig. 8. Water uptake curves for (a) carbon black and (b-d) Ni-Pt/carbon black. Mixing ratios of $Ni(acac)_2$ and $Pi(acac)_2$ were (b) 1.0:0.0, (c) 0.6:0.4, and (d) 0.0:1.0, respectively

노 입자들이 도입된 경우의 흡습량은 4.11-5.34 wt%인데 이는 약 49% 정도 감소한 값이다. 금속 나노 입자 도입에 의하여 BET 비표면적이 70% 정도 감소하는 것과 비교하면 상대적으로 적게 감소한 값이다. 이것은 DVS 분석에서 사용되는 H_2O의 흡착량이 BET 비표면적 분석에서 사용되는 N_2 가스 흡착량보다 더 크기 때문에 수전해에 유리할 것으로 판단된다.

다양한 조성의 Ni-Pt/카본블랙 촉매를 사용하여 제작한 수전해 셀의 I-V 특성을 Fig. 9에 나타내었다. Ni 촉매만 사용한 경우의 I-V 곡선에서 전류밀도 186.8 mA/cm^{2}는 전압 1.8 V에서 얻었고 Pt 촉매만 사용한 경우의 I-V 곡선에서 전류밀도 212.3 mA/cm^{2}는 전압 1.8 V에서 얻었으며 이 값은 Ni 촉매만 사용한 경우에 비해 13.6% 높은 성능이다. Ni-Pt/카본블랙 시스템에서 Pt 촉매의 함량이 증가함에 따라 전류밀도가 증가하였다. 이것은 Pt의 촉매 특성이 Ni에 비해 훨씬 우수하기 때문이다. 이 값들은 AWE에 비해서는 I-V 특성이 우수하였지만 다른 AEM에 비해서는 약간 낮은 특성을 나타내었다. 이는 금속 나노 촉매들이 카본블랙의 기공을 막음으로써 내부에 있는 촉매들이 수전해에 기여하지 못하기 때문으로 판단된다. 따라서 Ni 및 Pt 나노 촉매 크기를 더 작게 설계할 필요가 있고 담지량을 약간 줄여서 카본블랙 미세 기공의 막힘을 방지하여 촉매 활성을 개선하는 연구를 수행할 필요가 있다.

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

Mixing ratios of $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$	Water uptake amount (wt%)
Carbon black	8.85
1.0:0.0	4.83
0.8:0.2	5.34
0.6:0.4	4.56
0.4:0.6	4.54
0.2:0.8	4.57
0.0:1.0	4.11

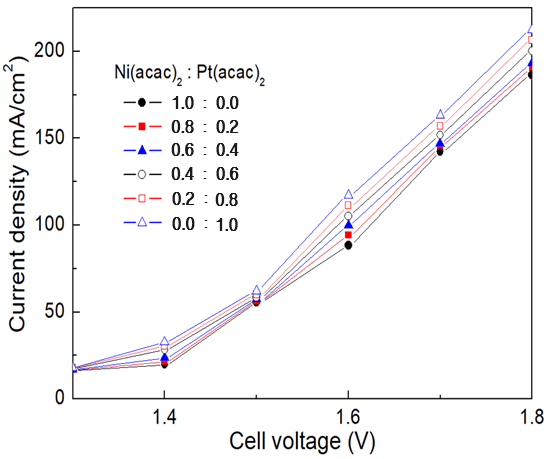

Fig. 9. Voltage vs. current performances for AEM water electrolysis cell

4. 결 론

본 연구에서는 건식 공정에 의해 금속 전구체들의 자발적 환원 반응을 이용하여 Ni-Pt/카본블랙 촉매를 제조하였으며 그 특성은 다음과 같다. 카본블랙 표면에 부착된 Ni-Pt 촉매량은 5.96-6.83 wt% 정도였으며 Ni 전구체 함량이 증가할수록 담지량이 약간씩 증가하였다. 구형의 Ni 및 Pt 나노 입자들이 카본블랙 표면 영역에 비교적 고르게 분산되어 있으며 나노 입자의 평균 사이즈는 4.21 nm였다. 금속 나노 입자가 담지되지 않은 카본블랙 자체의 BET 비표면적은 214.8 m^2/g이고 금속 나노 입자가 도입된 경우에는 비표면적 값이 70% 이상 매우 크게 감소하였다. 이것은 금속 나노 촉매 입자들이 카본블랙의 기공 입구를 막기 때문이며 이로 인하여 기공 내부에 생성된 금속 촉매들의 촉매 활성이 저하되었다. 수전해 촉매층과 H_2O의 친화성을 평가하기 위해 DVS 분석을 하였고 금속 나노 입자가 담지량이 증가할수록 H_2O의 흡습량은 감소하였다. 이것은 금속 나노 촉매 입자들이 카본블랙의 기공 입구를 막기 때문이다. Ni-Pt/카본블랙 시스템의 I-V 특성에서 Pt 나노 촉매의 함량이 증가할수록 물의 전기 분해 특성이 증가하였는데 이는 Pt 촉매의 활성이 Ni 촉매의 활성보다 우수하기 때문이다.

후 기

본 연구는 2021년도 산업통상자원부의 신재생에너지 핵심기술 개발 사업의 연구비 지원을 받아 수행된 연구임(No. 20213030040520).

References

1. S. S. Kumar and V. Himabindu, “Hydrogen production by PEM water electrolysis - a review”, Materials Science for Energy Technologies, Vol. 2, No. 3, 2019, pp. 442-454, doi: https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002.
2. 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.
3. S. S. Kumar, S. U. B. Ramakrishna, S. V. Krishna, K. Srilatha, B. R. Devi, and V. Himabindu, “Synthesis of titanium (IV) oxide composite membrane for hydrogen production through alkaline water electrolysis”, South African Journal of Chemical Engineering, Vol. 25, 2018, pp. 54-61, doi: https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.12.004.
4. S. S. Kumar, S. U. B. Ramakrishna, D. S. Reddy, D. Bhagawan, and V. Himabindu, “Synthesis of polysulfone and zirconium oxide coated asbestos composite separators for alkaline water electrolysis”, Chemical Engineering & Process Techniques, Vol. 3, No. 1, 2017, pp. 1035. Retrieved from https://www.jscimedcentral.com/article-pdf/Chemical-Engineering-and-Process-Techniques/chemicalengineering-1-1035.pdf.
5. F. M. Sapountzi, J. M. Gracia, C. J. (Kees-Jan) Weststrate, H. O. A. Fredriksson, and J. W. (Hans) Niemantsverdriet, “Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas”, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 58, 2017, pp. 1-35, doi: https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.09.001.
6. A. S. Aricò, S. Siracusano, N. Briguglio, V. Baglio, A. Di Blasi, and V. Antonucci, “Polymer electrolyte membrane water electrolysis: status of technologies and potential applications in combination with renewable power sources”, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 43, No. 2, 2013, pp. 107-118, doi: https://doi.org/10.1007/s10800-012-0490-5.
7. M. Ni, M. K. H. Leung, and D. Y. C. Leung, “Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, No. 9, 2008, pp. 2337-2354, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.048.
8. M. A. Laguna-Bercero, “Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: a review”, Journal of Power Sources, Vol. 203, 2012, pp. 4-16, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.019.
9. A. Kadier, Y. Simayi, P. Abdeshahian, N. F. Azman, K. Chandrasekhar, and M. S. Kalil, “A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production”, Alexandria Engineering Journal, Vol. 55, No. 1, 2016, pp. 427-443, doi: https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.10.008.
10. A. Kadier, M. S. Kalil, P. Abdeshahian, K. Chandrasekhar, A. Mohamed, N. F. Azman, W. Logroño, Y. Simayi, and A. A. Hamid, “Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 61, 2016, pp. 501-525, doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.017.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. R. S. Kumar, K. Govindan, S. Ramakrishnan, A. R. Kim, J. S. Kim, and D. J. Yoo, “Fe_3O_4 nanorods decorated on polypyrrole/reduced graphene oxide for electrochemical detection of dopamine and photocatalytic degradation of acetaminophen”, Applied Surface Science, Vol. 556, 2021, pp. 149765, doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149765.
17. 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.

18. 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.
19. R. S. Kumar, S. Prabhakaran, S. Ramakrishnan, S. C. Karthikeyan, A. R. Kim, D. H. Kim, and D. J. Yoo, "Developing outstanding bifunctional electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries using high-purity spinel-type $ZnCo_2Se_4$ nanoparticles", Small, Vol. 19, No. 20, 2023, pp. 2207096, doi: https://doi.org/10.1002/smll.202207096.