

승화성 금속 전구체의 환원 반응에 의한 Fe-Pt/탄소 나노 촉매의 제조 및 특성

이재영¹ · 이흥기^{1,2†}

¹우석대학교 수소연료전지 부품 및 응용기술 지역혁신센터, ²우석대학교 에너지전기공학과

Preparation and Characterization of Fe-Pt/C Nanocatalysts via Reduction Reaction of Sublimable Metal Precursors

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 8 November 2024

Revised 23 December 2024

Accepted 24 December 2024

Abstract >> Sublimable iron(II) acetylacetonate and platinum(II) acetylacetonate were used to prepare Fe-Pt/C nanocatalysts for anion exchange membrane water electrolyzer and their morphology was characterized by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Their elemental ratio was analyzed by energy dispersive X-ray analyzer and the loading weight was measured by thermogravimetric analyzer. The surface area was measured by Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis and the water absorption was measured by dynamic vapor sorption. Transmission electron microscope (TEM) image showed that Fe and Pt nanoparticles were well dispersed on the carbon black surface and their average particle size was 2.75 nm. The loading weight of Fe-Pt nanocatalysts on the carbon black was 5.96-7.32 wt%, and the value increased with increasing iron(II) acetylacetonate content. As the Fe-Pt loading weight increased, the specific surface area decreased significantly by more than 70.9%, because Fe-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), Fe nanocatalyst(철 나노촉매), Pt nanocatalyst(백금 나노촉매), Dry process(건식법)

1. 서론

18세기 중반 영국에서 산업혁명이 시작된 후 19세

기 초 유럽 전역으로 확대되면서 에너지원 패러다임에 큰 변화가 있었다. 산업혁명 이전에는 나무와 같은 바이오매스를 주로 사용하였고 산업혁명 시기에

는 석탄이 주로 많이 사용되었으며 이후 산업화가 고도화되면서 대량으로 공급할 수 있으면서도 많은 열을 발생시킬 수 있는 석유, 천연가스와 같은 탄소 에너지가 주요 역할을 하였다^{1,2)}.

에너지는 전기, 난방, 운송에서부터 모든 산업 공정의 생산에 이르기까지 현대의 모든 필수품과 편의용품 생산에 필수적인 요소이다. 각국의 산업화가 고도화됨에 따라 세계 총 에너지 소비량은 지속적으로 증가하고 있으며 이에 대응하는 에너지 생산을 위한 탄소 에너지 사용량은 기하급수적으로 증가하게 되었다. 그러나 탄소 에너지는 소비 과정에서 심각한 지구 온난화 문제와 환경오염 문제를 불러일으키고 있고 그 산출량이 지역적으로 큰 편차 문제가 있으며 그 매장량도 한계가 있기 때문에 새로운 에너지의 개발이 점점 더 중요해지고 있다. 현재 각국은 탄소 에너지에서 수소 에너지로 전환되는 에너지원 패러다임의 대전환기에 접어든 상황이다³⁻⁷⁾.

수소 에너지는 이산화탄소 배출 없이 부산물로 물을 생성하는 깨끗하고 지속 가능한 에너지원으로 일반적인 고체 연료(50 MJ/kg)의 두 배 이상의 에너지 밀도(140 MJ/kg)를 가지고 있다^{8,9)}. 2024년 11월 현재 대한민국 수소 생산량은 약 210만 톤이고 세계 수소 생산량은 약 1억 톤이며 메탄의 수증기 개질, 석유/나프타 개질, 석탄 가스화, 바이오매스 및 물 전기 분해와 같은 다양한 재생 가능 및 비재생 가능 에너지원에서 생산된다¹⁰⁾. 현재 비재생 가능 화석 연료, 특히 메탄의 수증기 개질은 전 세계 수소 생산량의 96%를 공급하는 데 사용된다. 그러나 개질 수소 또는 부생 수소는 엄격한 의미에서 친환경 연료가 아니다. 이 수소를 사용하면 온실가스는 발생하지 않지만 수소 생산 과정에서 많은 이산화탄소가 발생하기 때문이다. 따라서 지속적으로 증가하는 에너지 수요를 충족시키기 위해서는 새로운 지속 가능하고 친환경적인 에너지 접근 방식이 개발되어야 하며 수전해를 통해 고순도(99.999%) 수소를 얻는 방법이 대체 기술로 부상하고 있다.

음이온 교환막(anion exchange membrane, AEM) 수전해 장치에서 물 분자의 분해 메커니즘은 다음과

같다^{11,12)}. 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_2 는 캐소드 표면으로부터 기포 형태로 방출되고 OH^- 이온은 음이온 막을 통해 애노드 측으로 전달된 후 1분자의 H_2O 와 1/2분자의 O_2 를 생성한다. 생성된 O_2 는 애노드 전극 표면으로부터 기포 형태로 방출된다. 이 공정은 30-80°C 정도의 온도에서 작동한다. 캐소드 측의 수소 발생 반응 촉매로 Pt와 같은 귀금속이 가장 우수한 것으로 알려져 있지만 산성 조건에서 작동하는 양이온 교환막 수전해와는 달리 AEM 수전해에서는 Fe, Ni, Co 등과 같은 전이금속도 촉매로 사용될 수 있다¹³⁻¹⁶⁾.

본 연구에서는 음이온 교환막 수전해 장치의 캐소드에서 사용될 수 있는 Fe-Pt 혼합 촉매를 제조하기 위해 건식법을 통해 카본블랙 표면 위에서 Fe와 Pt 전구체를 자발적 환원 반응시켰고^{17,18)} 그 촉매 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

승온성 금속 전구체를 고온에서 카본블랙 표면에 자발적 환원시켜서 Fe-Pt 혼합 촉매를 제조하기 위해서 Iron (II) acetylacetonate ($Fe[acac]_2$)와 Platinum (II) acetylacetonate ($Pt[acac]_2$) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 구입하였고 그 화학적 구조는 Fig. 1과 같다. 촉매 담지체는 Vulcan XC-72 카본블랙(Cabot Switzerland GmbH, Schaffhausen, Switzerland)을

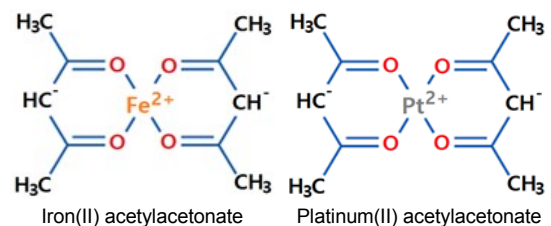


Fig. 1. Chemical structures for metallic precursors

사용하였고 음이온 아이노머는 N-Methylpyrrolidone에 4차 암모늄염을 갖는 폴리아로마틱 폴리머가 10% 용해된 Fumion FAA-3-SOLUT-10 제품(Fumatech BWT GmbH, Bietigheim-Bissingen, Germany)을 사용하였다.

음이온 전해질막은 Fumapem FAA-3-PK-75 제품(Fumatech BWT GmbH)을 사용하였다. 캐소드 및 애노드 전극 제조를 위한 기체 확산층은 GDL-CT와 2 mg/cm² Platinum Black-Cloth (W1S1009) (Fuel Cells Etc, Bryan, TX, USA)를 각각 사용하였다.

2.2 Fe-Pt 혼합 촉매 제조

카본블랙 20 g에 음이온 아이노머 1 g, Fe(acac)₂와 Pt(acac)₂ 금속 전구체 혼합물 20 g을 균일하게 섞어서 석영 반응기에 넣었다. 이때 Fe(acac)₂와 Pt(acac)₂의 혼합비는 Table 1과 같다. 반응기 내 공기를 질소로 치환하여 밀봉한 후 180°C에서 30분 동안 유지하였다. 이 과정에서 금속 전구체들이 승화하여 카본블랙의 내부 공간으로 침투한 후 자발적으로 환원되어 Fe-Pt 결정핵을 생성한다. 그리고 지속적으로 공급되는 금속 전구체들이 Fe-Pt 결정핵 표면에서 환원되어 성장해 Fe-Pt 금속 나노입자로 변환되어 카본블랙 표면 부근에 부착된다. 30분 환원 반응 후 미반응 전구체들을 용해하여 제거하기 위해서 50 g의 아세톤에 넣어 저어준 후 감압 여과하였다. 아세톤으로 2회 더 세척 여과하여 미반응물 및 불순물을 제거하였다. 50°C에서 5시간 건조 후 150°C의 질소 분위기에서 30분 처리하고 데시케이터에 보관하였다.

2.3 전극 및 MEA 제작

캐소드 전극을 제조하기 위해서 촉매 슬러리를 먼저 제조하였다. 아이소프로필알코올과 증류수를 9:1의

Table 1. Weight ratio of catalyst precursors

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

중량비로 혼합한 용액 25 g에 2.2항에서 제조된 Fe-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 Fe-Pt 촉매량이 0.4 mg/cm²이 되도록 GDL-CT 위에 바코터로 도포한 후 실온에서 24시간 건조하였고 이것을 130°C 질소 분위기에서 30분 소결하여 캐소드 전극을 제작한 후 데시케이터에 보관하였다. 애노드 전극은 W1S1009 제품을 그대로 사용하였다. MEA는 다음 절차에 따라 제조하였다. 먼저 캐소드 전극과 애노드 전극을 2×2 cm² 크기로 절단하고 이것들을 음이온 전해질 막을 사이에 두고 배치하였다. 그리고 이것을 hot press를 사용하여 130°C에서 2분간 100기압의 압력으로 압착하였다. 제작된 MEA를 티타늄 메쉬를 포함한 단전지 셀에 조립하여 I-V 특성을 평가하였다.

2.4 수전해 셀 테스트

수전해 셀 테스트를 위하여 물 공급부와 전력 공급 장치를 연결하고 일정 전류하에서 전압의 변화를 측정하였다. 전압의 측정은 DC 파워 서플라이(EL-500P; DAE GIL, Seoul, Korea)를 사용하여 전류를 원하는 수준으로 조절하고 전압이 안정된 후 기록하였다. 테스트는 60°C의 1 M KOH 용액을 흘려주면서 수행하였다. 증류수, 산소, 수소는 자체 대류에 의하여 순환된다.

2.5 기기 분석/특성 분석

제조된 Fe-Pt/카본블랙 촉매 분말의 모폴로지 및 원소 조성을 위하여 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 사용하였다. 가속 전압은 15 kV였다. 또한 Fe-Pt 나노촉매 입자의

모폴로지 및 크기를 확인하기 위하여 제조된 Fe-Pt/카본블랙을 고분해 투과 전자현미경(high-resolution transmission electron microscopy [HR-TEM], S-4100; Hitachi, Chiyoda City, Japan)를 사용하여 관찰하였다. 가속 전압은 200 kV였다. 카본블랙에 부착된 Fe-Pt 나노촉매의 담지량을 평가하기 위하여 상온에서 800°C까지 열중량 분석(thermogravimetric analyzers [TGA], TherMax 500; ThermoFischer, Waltham, MA, USA)을 실시하였다. 제조된 Fe-Pt/카본블랙 촉매 10 mg 정도를 TGA furnace에 넣고 20 mL/min의 유속으로 공기를 불어넣어 주면서 실온에서 800°C까지 10°C/min의 속도로 온도를 올리면서 중량 변화를 평가하였다. 이때 탄소 성분들이 CO₂로 변환되어 제거되면서 중량이 감소하게 된다. 그리고 제조된 Fe-Pt/카본블랙 촉매의 비표면적을 측정하기 위해서 Brunauer Emmett Teller (BET) 측정 장비(ASAP 2020; Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA)를 사용하였고 촉매층과 증류수의 친화성을 평가하기 위해서 동적 증기 흡착기(dynamic vapor sorption [DVS], Advantage-1; Surface Measurement Systems, Alperion, UK)를 사용하여 촉매의 흡습량을 평가하였다. 3 mg 정도의 Fe-Pt/카본블랙 촉매를 샘플 팬에 넣고 DVS 항온실의 온도를 25°C로 설정하였다. 그리고 상대습도 95%RH 수증기를 포함한 질소 가스를 200분 동안 촉매 샘플에 공급하면서 흡착되는 수분 중량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 다양한 중량비의 Fe(acac)₂와 Pt(acac)₂가 자발적으로 환원되어 Fe와 Pt 금속 나노촉매가 담지된 카본블랙 촉매의 모폴로지를 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. 또한 다양한 중량비로 제조된 Fe와 Pt 촉매들의 원소 조성비를 확인하기 위해서 EDS 분석을 하였고 이 결과들은 Fig. 3에 나타내었다. 카본블랙 촉매의 모폴로지는 Fe와 Pt 단독 또는 Fe-Pt 혼합 촉매에 관계 없이 차이가 없었다. EDS 분석 결과 Fe(acac)₂와 Pt(acac)₂는 모두 환원되어 금속 상태의

Fe 및 Pt 단독 또는 Fe-Pt 혼합 촉매의 특성 피크가 관찰되었으며 미반응 금속 전구체 중의 카르복시기

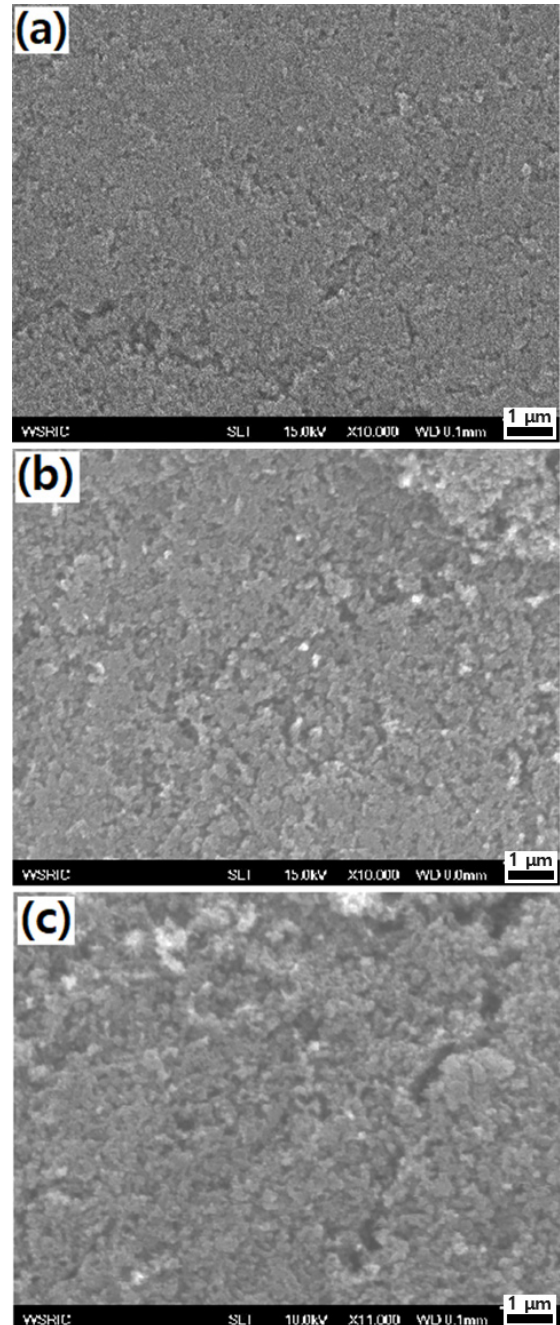


Fig. 2. SEM images for Fe-Pt/carbon black catalysts. Mixing ratios of Fe(acac)₂ and Pt(acac)₂ were (a) 1.0:0.0, (b) 0.6:0.4, and (c) 0.0:1.0, respectively

에 있는 산소 특성 피크는 전혀 검출되지 않았다. 이것은 금속 전구체가 승화되어 카본블랙 내부 공간으로 침투하여 들어간 후 별도의 환원제가 없는 환경에서도 자발적으로 환원되어 카본블랙 층간에서 Fe와 Pt 금속 나노입자를 형성하기 때문이다. 이 과정에서 아세틸아세토네이트기는 분해되어 아세트산 등의 형태로 제거되므로 산소 특성 피크가 검출되지 않는 것이다. EDS 분석을 통해서 분석한 Fe와 Pt의 원소 조성비를 Table 2에 나타내었고 금속 전구체 혼합비에 비례하여 Fe와 Pt의 혼합비가 비례함을 확인하였다.

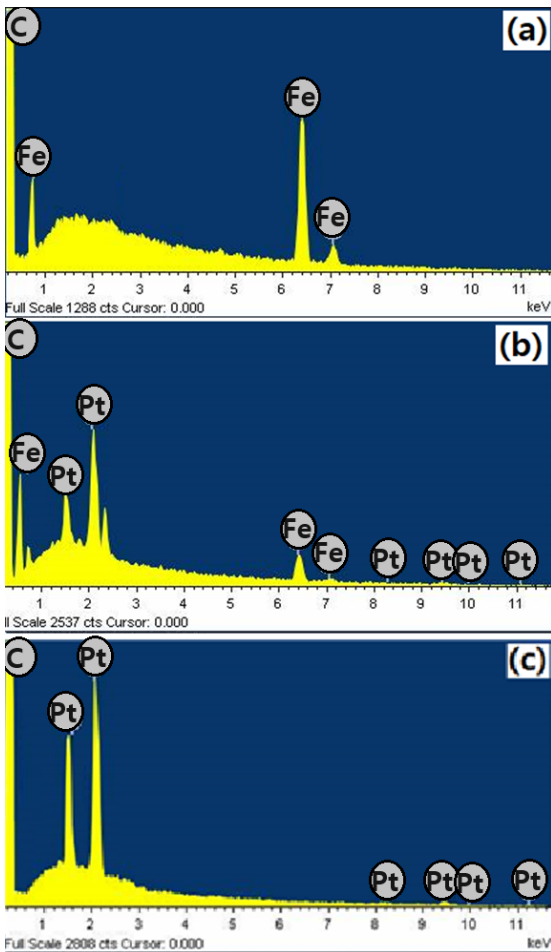


Fig. 3. EDS spectra for Fe-Pt/carbon black catalysts. Mixing ratios of Fe(acac)₂ and Pt(acac)₂ were (a) 1.0:0.0, (b) 0.6:0.4, and (c) 0.0:1.0, respectively

Fig. 4는 카본블랙에 부착된 Fe-Pt 금속 촉매 담지량을 평가하기 위한 TGA 분석 결과이다. Fe는 공기 분위기에서 150°C 정도로 낮은 온도에서도 산화가 잘 일어나 중량이 증가하게 된다. Pt는 500°C 이상의 고온에서도 서서히 산화되어 PtO₂가 되면서 중량이 증가하게 된다. 그렇지만 탄소가 존재하는 조건에서는 환원 반응 속도가 더 빠르기 때문에 금속의 산화에 의한 열중량 증가는 관찰되지 않는다. 따라서 Fig. 4의 열중량 곡선에서 카본블랙이 산화되면서 CO₂ 형태로 제거되면서 중량이 급속히 감소하다가 카본블랙이 모두 제거되면 500°C 이상에서는 금속 촉매들이 산화되면서 중량이 미세하게 증가한다. 따라서 금속

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

Mixing ratios of Fe(acac) ₂ and Pt(acac) ₂	Elemental ratio	
	Fe	Pt
1.0:0.0	1.00	0.00
0.8:0.2	0.79	0.21
0.6:0.4	0.68	0.32
0.4:0.6	0.49	0.51
0.2:0.8	0.30	0.70
0.0:1.0	0.00	1.00

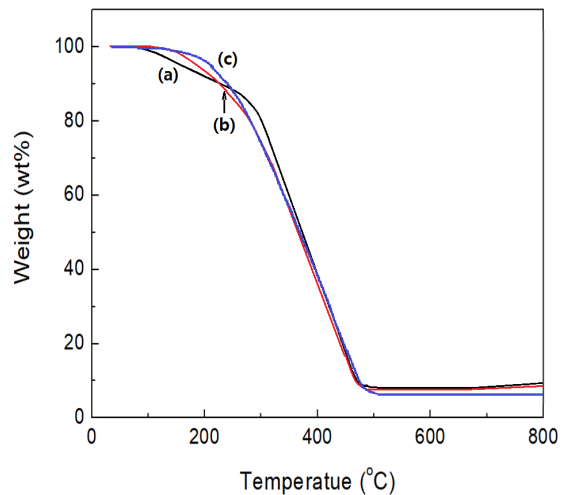


Fig. 4. TGA curves for Fe-Pt/carbon black catalysts. Mixing ratios of Fe(acac)₂ and Pt(acac)₂ were (a) 1.0:0.0, (b) 0.6:0.4, and (c) 0.0:1.0, respectively

촉매 담지량은 중량 감소가 더 이상 없는 구간, 즉 금속 촉매의 산화에 의하여 중량이 일어나기 시작하는 지점에서의 잔류 중량으로 평가하였으며 그 값들을 Table 3에 나타내었다. 카본블랙에 부착된 Fe, Pt 및 Fe-Pt 촉매 담지량은 5.96-7.32 wt% 정도였으며 Fe 전구체 함량이 높을수록 담지량이 증가하였다.

Fig. 5는 카본블랙 표면에 담지된 Fe-Pt 나노 촉매를 HR-TEM으로 관찰한 사진이다. 구형에 가까운 나노 입자들이 전반적으로 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있으며 이는 Fig. 3의 EDS 분석에서 확인한 바와 같이 환원된 Fe 및 Pt 금속 원소들이 나노 입자 형태의 촉매를 구성하고 있는 것을 보여준다. 따라서

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

Mixing ratios of Fe(acac) ₂ and Pt(acac) ₂	Loading weight of Fe-Pt catalysts (wt%)
1.0:0.0	7.32
0.8:0.2	7.14
0.6:0.4	6.84
0.4:0.6	6.44
0.2:0.8	6.21
0.0:1.0	5.96

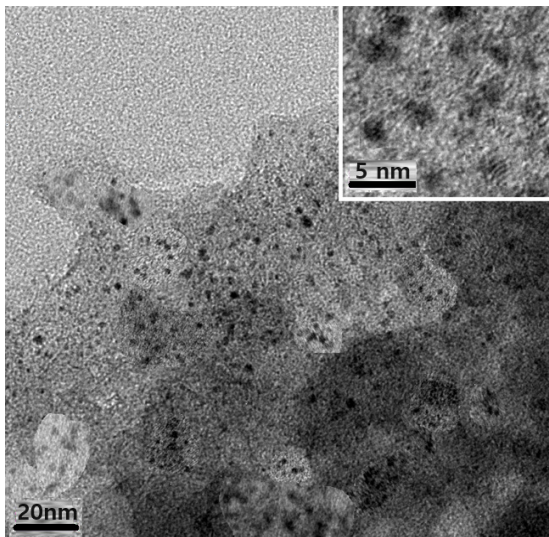


Fig. 5. TEM image for Fe-Pt/carbon black catalyst. Mixing ratio of Fe(acac)₂ and Pt(acac)₂ was 0.6:0.4

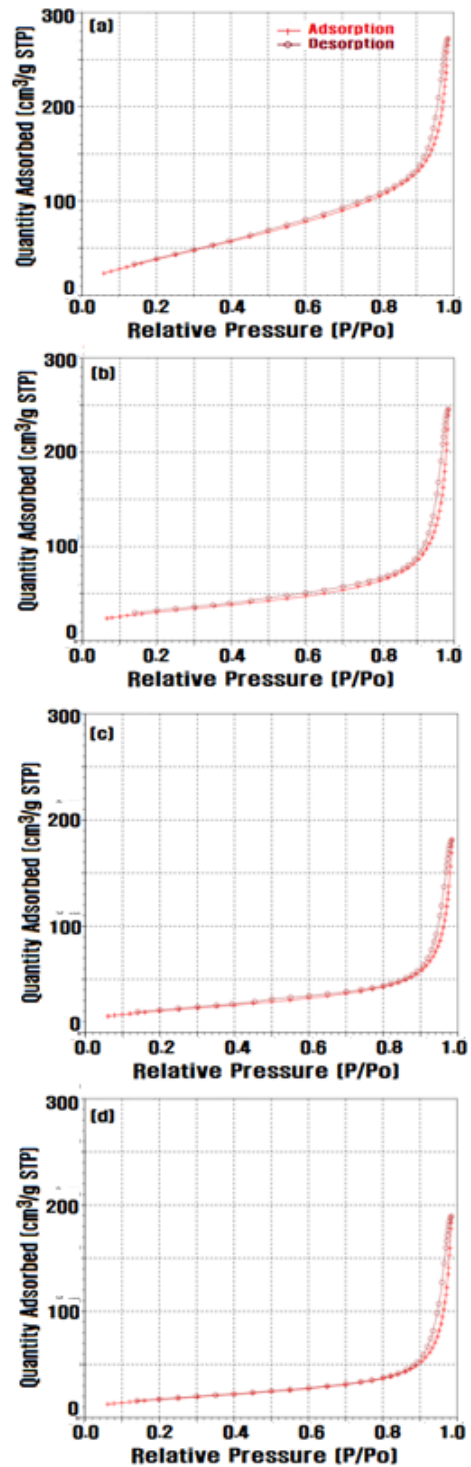


Fig. 6. BET hysteresis curves for (a) carbon black and (b)-(d) Fe-Pt/carbon black. Mixing ratios of Fe(acac)₂ and Pt(acac)₂ were (b) 1.0:0.0, (c) 0.6:0.4, and (d) 0.0:1.0, respectively

180°C에서 승화성 아세틸아세토네이트계 금속 전구체를 30분 동안 유지하면 별도의 환원제 추가 없이도 금속 나노 촉매들을 제조할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 나노 입자의 크기를 측정하기 위해서 고배율로 관찰하고 image analyzer로 분석한 결과 입자 크기 평균값은 2.75 nm이었다.

Fig. 6은 촉매 담지체로 사용된 Fig. 6(a)의 카본블랙과 Fig. 6(b)-(d)의 다양한 조성비의 Fe-Pt가 담지된 카본블랙의 BET 흡착 등온선 결과들을 나타내었으며 각각의 시료에 대한 BET 비표면적 결과를 Table 4에 정리하여 나타내었다. 금속 나노 입자가 담지되지 않은 카본블랙 자체의 BET 비표면적은 214.8 m²/g이

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

Mixing ratios of Fe(acac) ₂ and Pt(acac) ₂	BET surface area (m ² /g)
Carbon black	214.8
1.0:0.0	109.1
0.8:0.2	88.1
0.6:0.4	73.3
0.4:0.6	69.1
0.2:0.8	65.4
0.0:1.0	62.4

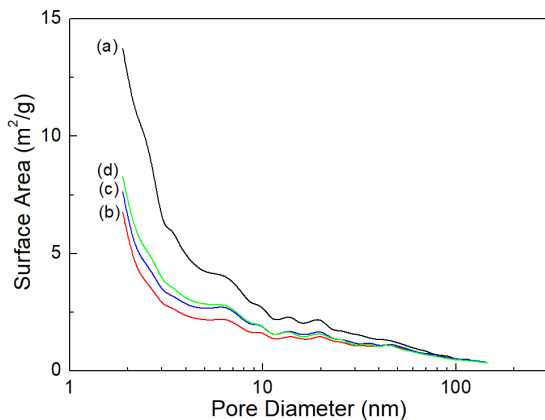


Fig. 7. Surface area vs. pore diameter for (a) carbon black and (b-d) Fe-Pt/carbon black. Mixing ratios of Fe(acac)₂ and Pt(acac)₂ were (b) 1.0:0.0, (c) 0.6:0.4, and (d) 0.0:1.0, respectively

고 Fe-Pt 나노 입자가 담지됨에 따라 BET 비표면적은 크게 감소하였다. Fe 나노 입자만 도입된 시료의 BET 비표면적은 109.1 m²/g으로 카본블랙 자체의 비표면적 대비 49.2% 감소된 결과를 보여주었다. Pt 나노 입자만 도입된 시료의 BET 비표면적은 62.4 m²/g으로 카본블랙 자체의 비표면적 대비 70.9% 감소된 결과를 보여주었다. 이것은 Fe 나노 입자 및 Pt 나노 입자가 카본블랙의 기공 입구를 막음으로써 비표면적이 매우 크게 감소한 것으로 판단된다. 다만 Pt 나노 입자의 비율이 증가함에 따라 BET 비표면적은 약간씩 감소하였다.

Fe 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(2.75 nm) 보다 작은 미세 기공은 입자 하나에 의해서도 기공이 막힐 수 있으므로 비표면적 감소 효과는 더 크게 나타나게 되는 것이다. 그리고 입구 지름이 큰 기공이라도 나노 입자들이 기공 내부에 생성됨으로써 50 nm 이하의 지름 크기를 갖는 기공들의 비표면적이 크게 감소하였다.

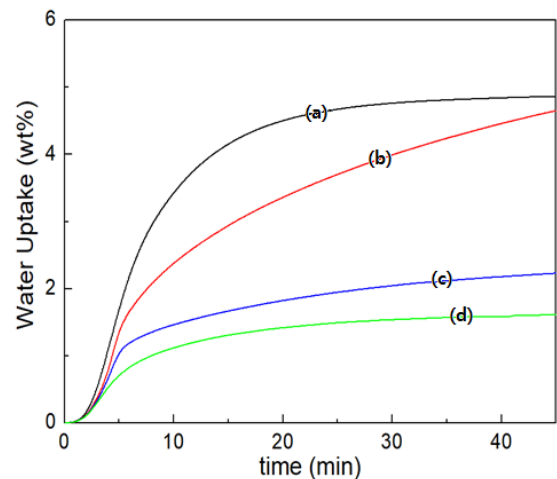


Fig. 8. Water uptake curves for (a) carbon black and (b-d) Fe-Pt/carbon black. Mixing ratios of Fe(acac)₂ and Pt(acac)₂ were (b) 1.0:0.0, (c) 0.6:0.4, and (d) 0.0:1.0, respectively

Fig. 8은 25°C, 상대습도 95%RH에서 담지체로 사용된 카본블랙(Fig. 8[a])과 다양한 조성비의 Fe-Pt가 담지된 카본블랙(Fig. 8[b]-[d])의 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 나노 입자 담지량이 가장 높은 Pt 나노 입자만 도입된 경우의 흡습량은 4.11 wt%로 카본블랙 자체의 비표면적 대비 53.6% 정도 크게 감소한 과를 보여준다. 이 값은 BET 비표면적 감소량에 비해 훨씬 더 낮아진 값이다. 이것은 기공들이 나노 촉매 입자에 의하여 막히기 때문이다. 따라서 기공 내부에

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

Mixing ratios of Fe(acac) ₂ and Pt(acac) ₂	Water uptake amount (wt%)
Carbon black	8.85
1.0:0.0	8.05
0.8:0.2	6.83
0.6:0.4	5.55
0.4:0.6	4.99
0.2:0.8	4.64
0.0:1.0	4.11

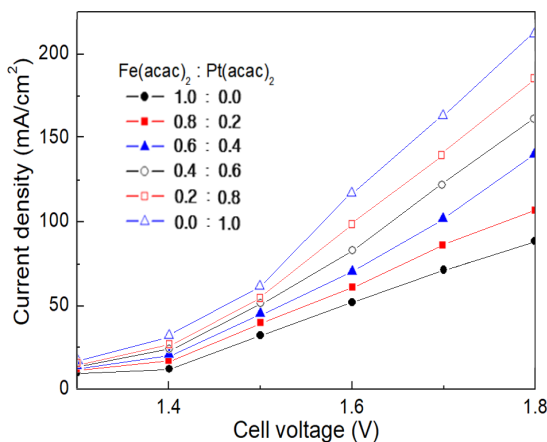


Fig. 9. Voltage vs. current performances for AEM water electrolysis cell

존재하는 촉매는 물의 수전해에 기여할 수 없을 것으로 판단된다.

다양한 조성의 Fe-Pt/카본블랙 촉매를 사용하여 제작한 수전해 셀의 I-V 특성을 Fig. 9에 나타내었다. Fe 촉매만 사용한 경우의 I-V 곡선에서 전류밀도 84.7 mA/cm²는 전압 1.8 V에서 얻었고 Pt 촉매만 사용한 경우의 I-V 곡선에서 전류밀도 212.3 mA/cm²는 전압 1.8 V에서 얻었다. 이 값은 Fe 촉매만 사용한 경우에 비해 152.6% 높은 성능이다. Fe-Pt/카본블랙 시스템에서 Pt 촉매의 함량이 증가함에 따라 전류밀도가 크게 증가하였는데 이것은 Pt의 촉매 특성이 Fe에 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 판단되며 특히 Pt 함량이 높은 경우에는 BET 비표면적이 더 작아지기 때문에 Pt 촉매의 기여도가 크게 감소하는 것으로 생각된다. 따라서 Fe 및 Pt 나노 촉매 크기를 더 작게 설계할 필요가 있고 담지량을 약간 줄여서 카본블랙 미세 기공의 막힘을 방지함으로써 촉매 활성을 개선하는 연구를 수행할 필요가 있다.

4. 결론

건식 공정에 의해 금속 전구체들의 자발적 환원 반응을 이용하여 Fe-Pt/카본블랙 촉매를 제조하였으며 그 특성은 다음과 같다. 카본블랙 표면에 부착된 Fe, Pt 및 Fe-Pt 촉매 담지량은 6.83-7.32 wt% 정도였으며 Fe 전구체 함량이 증가할수록 담지량이 증가하였다. 구형의 Fe 및 Pt 나노 입자들이 카본블랙 표면 영역에 비교적 고르게 분산되어 있었으며 나노 입자 평균 사이즈는 2.75 nm였다. 금속 나노 입자가 담지되지 않은 카본블랙 자체의 BET 비표면적은 214.8 m²/g이고 금속 나노 입자가 도입된 경우에는 비표면적 값이 49.2-70.9% 이상 크게 감소하였다. 이것은 Fe 및 Pt 나노 촉매 입자들이 카본블랙의 기공 입구를 막기

때문이다. 이로 인하여 기공 내부에 생성된 금속 촉매들의 촉매 활성이 저하된다. 수전해 촉매층과 H₂O의 친화성을 평가하기 위하여 DVS 분석을 하였다. 분석 결과 금속 나노 입자가 담지량이 증가할수록 H₂O의 흡습량은 감소하였으며 이것은 금속 나노 촉매 입자들이 카본블랙의 기공 입구를 막기 때문이다. Fe-Pt/카본블랙 시스템의 I-V 특성에서 Pt 나노 촉매의 함량이 증가할수록 물의 전기분해 특성이 증가하였으며 이는 Pt 촉매의 활성이 Fe 촉매의 활성보다 우수하기 때문이다.

후 기

이 논문은 2024년도 RIS 에너지 신산업 사업단의 연구비 지원을 받아 수행된 연구임.

References

1. J. Han, J. Kim, K. Bae, C. Park, S. Jeong, K. Jung, K. Kang, and Y. Kim, "Intermittent operation induced deactivation mechanism for HER of Ni-Zn-Fe electrode for alkaline electrolysis", *Journal of Hydrogen and New Energy*, 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", *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 31, No. 2, 2020, pp. 177-183, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.2.177>.
3. S. Seok, D. Y. Lee, and Y. B. Kim, "Hydrogen permeation properties of Ni-based amorphous alloys membrane", *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 19, No. 1, 2008, pp. 35-40. Retrieved from <https://koreascience.kr/article/JAKO200818259610109.page>.
4. T. N. Veziroğlu and S. Şahin, "21st century's energy: hydrogen energy system", *Energy Conversion and Management*, Vol. 49, No. 7, 2008, pp. 1820-1831, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.08.015>.
5. T. H. Lee, "Water electrolyzer technical overview and outlook", *Journal of the Electric World Monthly Magazine*, Vol. 459, 2015, p. 14-17. Retrieved from <https://www.dbpia.co.kr/journal/articleDetail?nodeId=NODE06272407>.
6. 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>.
7. 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", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 44, 2014, pp. 893-902, doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0706-y>.
8. 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, 2014, pp. 71-76, doi: <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0615-z>.
9. M. Żenkiewicz, K. Moraczewski, P. Rytlewski, M. Stepczyńska, and B. Jagodziński, "Electroless metallization of polymers", *Archives of Materials Science and Engineering*, Vol. 74, No. 2, 2015, pp. 67-76. Retrieved from http://www.amse.acmsse.h2.pl/vol74_2/7423.pdf.
10. 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>.
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 Surface Science and 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, "Fe₃O₄ 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>.