Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 36, No. 6, 2025, pp. 738~747
DOI: https://doi.org/10.7316/JHNE.2025.36.6.738

JHNE
pISSN 1738-7264 • eISSN 2288-7407

금속 아세틸아세토네이트계 전구체의 건식 환원 공정에 의한 Fe–Ni–Pt/카본블랙 나노 촉매의 제조 및 특성

임형렬[1] · 이재영[1] · 문상진[1] · 이홍기[1,2†]

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

Preparation and Characterization of Fe-Ni-Pt/Carbon Black Nanocatalysts by Dry Reduction Process of Metal Acetylacetonate Precursors

HYUNG-RYUL RIM[1], JAEYOUNG LEE[1], SANGJIN MOON[1], HONGKI LEE[1,2†]

[1]Hydrogen Fuel Cell Regional Innovation Center, Woosuk University, Korea
[2]Department of Hydrogen Energy Engineering, Woosuk University, Korea

†Corresponding author :
hongkil@woosuk.ac.kr

Received 5 November, 2025
Revised 25 November, 2025
Accepted 25 November, 2025

Abstract >> Sublimable iron(II) acetylacetonate, nickel(II) acetylacetonate and platinum(II) acetylacetonate were reduced by a dry process to synthesize Fe-Ni-Pt/Carbon black nanocatalysts for anion exchange membrane water electrolysis. Their morphology was observed by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy and their elemental analysis was carried out by energy dispersive x-ray analyzer. The loading weight of metallic nanoparticles was measured by thermogravimetric analyzer, and the surface area and pore diameter were estimated by BET analysis. The water absorption was measured by dynamic vapor sorption. TEM image showed that Fe, Ni and Pt nanoparticles was well dispersed on the carbon black surface and their average particle size was 2.84 nm. The loading weight of Fe-Ni-Pt nanocatalysts on the carbon black was 8.55-9.72 wt%, and the value increased with increasing iron(II) acetylacetonate content. As the Fe-Ni-Pt loading weight increased, the specific surface area decreased significantly by more than 73.4%, because metallic 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), Ni nanocatalyst(니켈 나노촉매), Pt nanocatalyst(백금 나노촉매), Dry process(건식법)

1. 서 론

수소 경제의 구현은 수소가 자연에서 분자 구조로 존재하지 않는다는 사실 때문에 처음 언급된 이래로 많이 지연되고 있다. 수소를 생산하기 위해서는 에너지 투입이 필수적이며, 현재까지 수소는 주로 프로판, 가솔린, 디젤, 메탄올 또는 에탄올과 같은 천연가스 또는 기타 화석 연료를 수증기 개질하여 생산된다[1-3]. 이 공정은 고온 (700～1100°C)의 수증기를 금속 기반 촉매 (보통 니켈)의 존재 하에 화석 연료와 반응시키는 개질기 장치에서 이루어진다[4,5]. 그러나 화석 연료의 수증기 개질은 일산화탄소와 같은 탄소 함유 종이 고농도로 포함된 저순도 수소를 생산하게 된다. 더 중요한 것은 수증기 개질이 희소한 화석 연료에 대한 의존도를 완화하거나 오염 물질을 감소시키지 못하기 때문에 궁극적으로는 “탄소 제로” 에너지 매트릭스 구축에 기여하지 못한다는 것이다[6,7].

고품질 수소 (수소 100% 함유)는 수전해라는 공정을 통해 물을 수소와 산소로 전기화학적 전환하여 생산할 수 있다. 수전해 공정은 전해질, 작동 조건 및 이온물질 등에 따라 크게 (i) 알칼리 수전해(Alkaline Water Electrolysis, AWE), (ii) 양이온 교환막 수전해(Polymer Electrolyte Membrane, PEM), (iii) 고체 산화물 수전해(Solid Oxide Electrolysis, SOE) 등과 같은 3가지 유형으로 분류 할 수 있다[8-11]. 알칼리 수전해에 의한 수소 생산은 1789년 Troostwijk와 Diemann에 의해 처음 소개된 기술이며, 전 세계적으로 상업적 수준의 메가 와트 범위까지 잘 확립된 기술이다[12,13]. 먼저 캐소드 측의 촉매층에서 2 분자의 물이 분해되어 1 분자의 수소(H_2)와 2 개의 하이드록실 이온(OH^-)을 생성한다. 생성된 H_2는 캐소드 표면으로부터 떨어져서 기체 형태로 재결합 되어 방출되고, OH^- 이온은 다공성 다이어프램을 통해 애노드 측으로 전달된 후 1 분자의 H_2O와 1/2 분자의 O_2를 생성한다. 생성된 O_2는 애노드 전극 표면에서 재결합하여 방출된다. 이 공정은 30-80°C와 같은 낮은 온도에서 작동한다. 전해질은 알칼리성(KOH/NaOH) 전해질로서, 그 농도는 20-30%이다. 전극으로서 석면 격막 및 니켈 재료가 사용되고, 다이어프램은 셀의 중앙에 있으면서 캐소드와 애노드를 분리하며, 캐소드와 애노드 측에서 생성되는 H_2 가스와 O_2 가스를 분리하여 가스들의 혼합을 방지한다. 그러나, 알칼리 수전해는 전류 밀도의 한계(400 mA/cm^2 미만), 낮은 작동 압력 및 낮은 에너지 효율과 같은 부정적인 측면이 있다.

최근에는 알칼리 수전해의 접근법으로 석면 격막 대신에 음이온 전도도를 갖는 고분자 중합체로 제조된 음이온 교환막(AEM)을 적용하고 있다.

캐소드 측의 수소 발생 반응 촉매로 Pt와 같은 귀금속이 가장 우수한 것으로 알려져 있지만, 산성 조건에서 작동하는 양이온 교환막 수전해와는 달리 음이온 교환막 수전해에서는 Fe, Ni, Co 등과 같은 전이금속도 촉매로 사용될 수 있다[14]. 본 연구에서는 음이온 교환막 수전해 장치의 캐소드에서 사용될 수 있는 Fe-Ni-Pt 혼합 촉매를 제조하기 위해 건식법에 의해 카본블랙 표면 위에서 Fe, Ni와 Pt 전구체를 자발적 환원반응시켰고, 그 촉매 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 재료

승화성 금속 전구체를 카본블랙 표면에 환원시켜서 Fe-Ni-Pt 촉매를 제조하기 위해서 Sigma-Aldrich 사의 Iron(II) acetylacetonate ($Fe(acac)_2$, 순도 97%), Nickel(II) acetylacetonate ($Ni(acac)_2$, 순도 95%)와 Platinum(II) acetylacetonate ($Pt(acac)_2$, 순도 97%)를 구입하였고, 그 화학적 구조는 Fig. 1과 같다. 촉매 담지체는 Cabot Switzerland GmbH 사의 Vulcan XC-72 카본블랙을 사용하였고, 음이온 아이노머는 N-Methylpyrrolidone에 4차 암모늄염을 갖는 폴리아로마틱 폴리머가 10% 용해된 Fumatech BWT GmbH 사의 Fumion FAA-3-SOLUT-10 제품을 사용하였다. 음이온 전해질막도 Fumatech BWT GmbH 사의 Fumapem FAA-3-PK-75 제품을 사용하였다. 캐소드 및 애노드 전극 제조를 위한 기체 확산층은 Fuel Cells Etc 사의 GDL-CT와 2 mg/cm^2 Platinum Black–Cloth (W1S1009)를 각각 사용하였다.

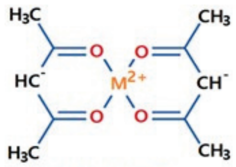

Fig. 1. Chemical structures for metallic precursors

2.2 Fe-Ni-Pt 혼합 촉매 제조

카본블랙 20g에 음이온 아이노머 1g, $Fe(acac)_2$, $Ni(acac)_2$와 $Pt(acac)_2$ 금속 전구체 혼합물 20g을 균일하게 섞어서 석영 반응기에 넣었다. 이 때, $Fe(acac)_2$, $Ni(acac)_2$와 $Pt(acac)_2$의 혼합비는 Table 1에서와 같다. 석영 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-Ni-Pt 결정핵을 생성하고, 지속적으로 공급되는 금속 전구체들이 Fe-Ni-Pt 결정핵 표면에서 환원되면서 성장하여 Fe-Ni-Pt 금속 나노입자로 전환되어 카본블랙 표면에 부착된다. 30분 환원반응 후 미반응 전구체들을 제거하기 위해 50g의 아세톤에 넣어서 용해시킨 후 감압 여과하였다. 아세톤으로 2회 더 세척 여과하여 금속 전구체 미반응물들과 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. 아이소 프로필알코올과 증류수를 9:1의 중량비로 혼합한 용액 25g에 위의 2.2항에서 제조된 Fe-Ni-Pt/카본블랙 나노촉매 18g을 넣고 균질 혼합기를 사용하여 30분 동안 혼합하였다. 여기에 음이온 아이노머 용액 1g과 에틸렌글리콜 6g을 넣고 30분 더 균질 혼합하여 촉매 슬러리를 제조하였다. 제조된 촉매 슬러리를 촉매량이 0.4 mg/cm^2이 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 Fuel Cells Etc 사의 W1S1009 제품을 그대로 사용하였다. 막전극 접합체 (MEA)는 다음 절차에 따라 제조하였다. 먼저 캐소드 전극과 애노드 전극을 2×2 cm^2 크기로 절단하고, 이것들을 음이온 전해질 막을 사이에 두고 배치한다. 그리고, 이것을 Hot press를 사용하여 130°C에서 2분간 100 기압의 압력으로 압착하였다. 제작된 MEA를 티타늄 메쉬를 포함한 단전지 셀에 조립하여 I-V 특성을 평가하였다.

Table 1. Weight ratio of metallic precursors

Metallin Precursors	Weight Fraction					
$Fe(acac)_2$	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
$Ni(acac)_2$	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1
$Pt(acac)_2$	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.3

2.4 수전해 셀 테스트

수전해 셀 테스트를 위해 물 공급부와 전력 공급 장치를 연결하고 일정 전류 하에서 전압의 변화를 측정하였다. 전압의 측정은 DC 파워 서플라이(EL-500P, DAE GIL, 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 기기분석/특성분석

제조된 Fe-Ni-Pt/카본블랙 촉매 분말의 모폴로지 및 원소 조성을 위해 분석 에너지 분산 X-선 분광분석기(EDS, 모델명: JED-2300, JEOL)가 부착된 전계 방사형 주사 전자현미경(FE-SEM, 모델명: JMS-6701F, JEOL)을 사용하였다. 가속 전압은 15 kV이었다. 또한, Fe-Ni-Pt 나노 촉매 입자의 모폴로지 및 크기를 확인하기 위해 제조된 Fe-Ni-Pt/카본블랙을 고분해 투과 전자현미경(HR-TEM, 모델명: S-4100, Hitachi)

를 사용하여 관찰하였다. 가속 전압은 200 kV이었다. 카본블랙에 부착된 Fe-Ni-Pt 나노 촉매의 담지량을 평가하기 위해 상온에서 800°C까지 열중량 분석(TGA, 모델명: TherMax 500, ThermoFischer)을 실시하였다. 제조된 FeNi--Pt/카본블랙 촉매 10 mg 정도를 TGA furnace에 넣고, 20 ml/min의 유속으로 공기를 불어 넣어 주면서 실온에서 800°C까지 10 °C/min의 속도로 온도를 올리면서 중량 변화를 평가하였다. 이때 탄소 성분들이 CO_2로 변환되어 제거되면서 중량이 감소하게 된다. 그리고 제조된 Fe-Ni-Pt/카본블랙 촉매의 비표면적을 측정하기 위해서 BET 측정장비(ASAP 2020, Micrometritics Instrument Co.)를 사용하였고, 촉매층과 증류수의 친화성을 평가하기 위해서 동적 증기 흡착기(DVS Advantage-1, Surface Measurement Systems, Ltd., UK)를 사용하여 촉매의 흡습량을 평가하였다. 3 mg 정도의 Fe-Ni-Pt/카본블랙 촉매를 샘플 팬에 넣고, DVS 항온실의 온도를 25°C로 설정하였다. 상대습도 95 %RH 수증기를 포함한 질소 가스를 200분 동안 촉매 샘플에 공급하면서 흡착되는 수분 중량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 다양한 중량 혼합비의 $Fe(acac)_2$, $Ni(acac)_2$와 $Pt(acac)_2$가 자발적으로 환원되어 Fe, Ni와 Pt 금속 나노촉매가 담지된 카본블랙 촉매의 모폴로지를 Fe-SEM으로 관찰한 사진이다. 또한, 다양한 중량비로 제조된 Fe, Ni와 Pt 촉매들의 원소 조성비를 확인하기 위해서 EDS 분석을 하였고, 이 결과들은 Fig. 3에 나타내었다. 카본블랙 촉매의 모폴로지는 Fe, Ni와 Pt 단독 또는 Fe-Ni-Pt 혼합 촉매에 관계없이 차이가 없었다. EDS 분석 결과, 금속 전구체들은 모두 환원되어 금속 상태의 Fe, Ni 및 Pt 단독 또는 Fe-Ni-Pt 혼합 촉매의 특성 피크가 관찰되었으며, 미반응 금속 전구체 중의 카르복시기에 있는 산소 특성 피크는 전혀 검출되지 않았다. 이것은 금속 전구체가 승화되어 카본블랙 내부 공간으로 침투해 들어간 후 별도의 환원제가 없는 환경에서도 자발적으로 환원되어

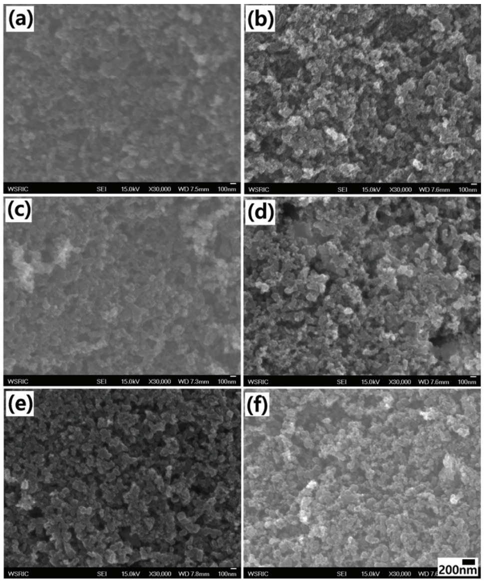

Fig. 2. SEM images for Fe-Ni-Pt/carbon black catalysts. Mixing ratios of $Fe(acac)_2$, $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$ were (a) 0.3:0.1:0.1, (b) 0.2:0.2:0.1, (c) 0.2:0.1:0.2, (d) 0.1:0.3:0.1, (e) 0.1:0.2:0.2 and (f) 0.1:0.1:0.3, respectively

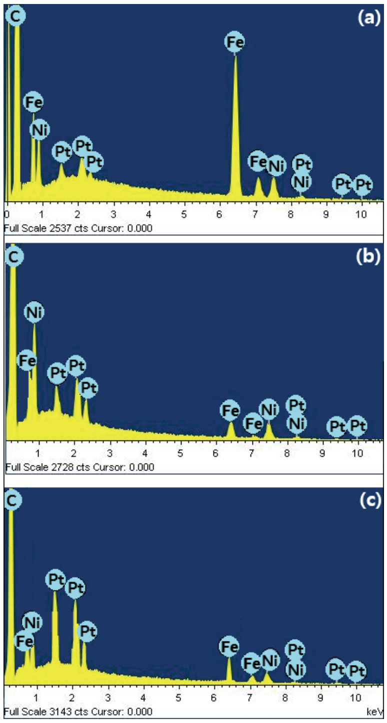

Fig. 3. EDS spectra for Fe-Ni-Pt/carbon black catalysts. Mixing ratios of $Fe(acac)_2$, $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$ were (a) 0.3 : 0.1 : 0.1, (b) 0.1 : 0.3 : 0.1 and (c) 0.1 : 0.1 : 0.3, respectively

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

Mixing ratios of Fe(acac)$_2$, Ni(acac)$_2$ and Pt(acac)$_2$	Elemental ratio		
	Fe	Ni	Pt
0.3 : 0.1 : 0.1	0.63	0.14	0.12
0.2 : 0.2 : 0.1	0.42	0.34	0.16
0.2 : 0.1 : 0.2	0.41	0.19	0.32
0.1 : 0.3 : 0.1	0.23	0.55	0.15
0.1 : 0.2 : 0.2	0.22	0.36	0.34
0.1 : 0.1 : 0.3	0.23	0.21	0.49

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

Mixing ratios of Fe(acac)$_2$, Ni(acac)$_2$ and Pt(acac)$_2$	Loading weight of Fe-Ni-Pt catalysts (wt%)
0.3 : 0.1 : 0.1	9.72
0.2 : 0.2 : 0.1	9.34
0.2 : 0.1 : 0.2	9.02
0.1 : 0.3 : 0.1	8.94
0.1 : 0.2 : 0.2	8.89
0.1 : 0.1 : 0.3	8.55

카본블랙 층간에서 Fe, Ni와 Pt 금속 나노입자를 형성하기 때문이다. 이 과정에서 아세틸아세토네이트기는 분해되어 아세트산 등의 형태로 제거되므로 산소 특성 피크가 검출되지 않는 것이다. EDS 분석을 통해서 분석한 Fe, Ni와 Pt의 원소 조성비를 Table 2에 나타내었다. 금속 전구체 혼합비에 비례하여 Fe, Ni와 Pt의 생성비가 비례함을 확인하였고, 특히 Fe의 생성 속도가 가장 높고, Pt의 생성 속도가 가장 낮았다.

Fig. 4는 카본블랙에 부착된 Fe, Ni 및 Pt 금속 촉매의 부착량을 평가하기 위해 TGA 분석한 결과이다. Pt는 1000°C 이상의 공기 분위기에서도 산화되지 않고, Ni는 500°C 정도의 상대적으로 낮은 온도

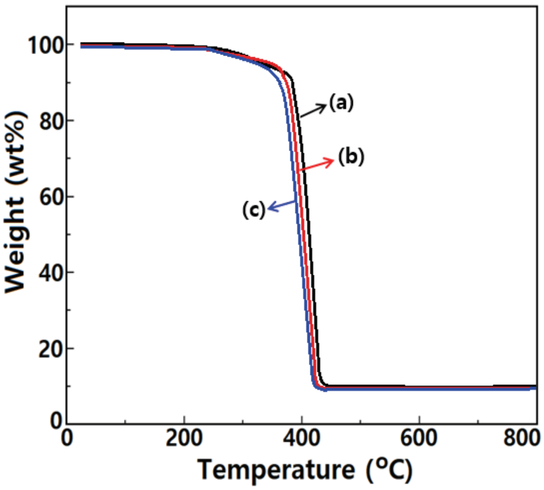

Fig. 4. TGA curves for Fe-Ni-Pt/carbon black catalysts. Mixing ratios of Fe(acac)$_2$, Ni(acac)$_2$ and Pt(acac)$_2$ were (a) 0.3 : 0.1 : 0.1, (b) 0.1 : 0.3 : 0.1 and (c) 0.1 : 0.1 : 0.3, respectively

에서 산화가 일어나며, Fe는 150°C 정도의 매우 낮은 온도의 공기 분위기에서도 산화가 일어남으로서 중량이 증가하게 된다. 그렇지만 탄소가 존재하는 조건에서는 환원 반응 속도가 더 빠르기 때문에 금속의 산화에 의한 열중량 증가는 관찰되지 않는다[15,16]. 따라서 Fig. 4의 열중량 곡선에서, 카본블랙이 산화되면서 CO_2 형태로 제거되면서 중량이 급속히 감소하다가 카본블랙이 모두 제거되면 500°C 이상에서는 금속 촉매들이 산화되면서 중량이 미세하게 증가한다. 따라서 금속 촉매 담지량은 중량 감소가 더 이상 없는 구간, 즉 금속 촉매의 산화에 의해 중량이 증가하기 시작하는 지점에서의 잔류 중량으로 평가하였으며, 그 값들을 Table 3에 나타내었다. 카본블랙 표면에 부착된 촉매 부착량은 8.55-9.72 wt% 정도이고, Fe의 함량이 높을수록 그리고 Pt 함량이 낮을수록 금속 촉매 전체 부착량은 증가하였다. 이것은 금속 나노입자들의 생성속도가 Fe > Ni > Pt의 순서이기 때문이며, EDS 분석 결과와도 일치한다.

Fig. 5는 금속 전구체 Fe(acac)$_2$, Ni(acac)$_2$ 및 Pt(acac)$_2$의 혼합비가 0.2 : 0.2 : 0.1인 조건에서 카본블랙 표면에 부착된 Fe-Ni-Pt 나노 촉매를 TEM으로 관찰한 사진이다. 구형에 가까운 나노 입자들이 카본블랙 위에 담지되어 있는 것을 볼 수 있으며, 이는 Fig. 3의 EDS 분석에서 확인한 바와 같이 환원된 Fe, Ni 및 Pt 금속 원소들이 나노 입자 형태의 촉매를 구성하고 있는 것을 보여준다. 따라서, 180°C에서 승화성 아세틸아세토네이트 계 금속 전구체를 30분 동안 유지하면 별도의 환원제 추가 없이도 금속 나노 촉매들을

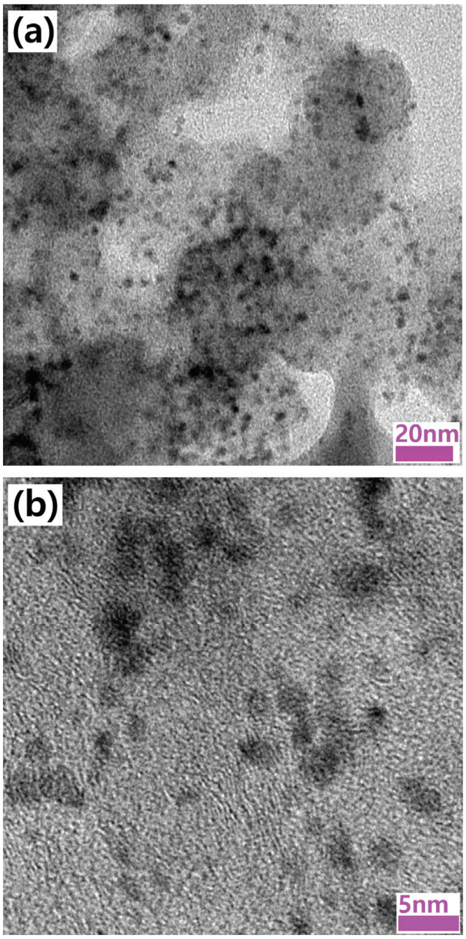

Fig. 5. (a) TEM image and (b) high resolution image for Fe-Ni-Pt/carbon black catalysts. Mixing ratios of $Fe(acac)_2$, $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$ was 0.2 : 0.2 : 0.1

제조할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 나노 입자의 크기를 측정하기 위해서 고배율로 관찰하고, image analyzer에 의해 입자 크기 평균값은 2.84 nm이었다.

Fig. 6은 촉매 담지체로 사용된 (a) 카본블랙과 (b)-(d) 다양한 조성비의 Fe-Ni-Pt가 부착된 카본블랙의 BET 흡착 등온선 결과들을 나타내었으며, 각각의 시료에 대한 BET 비표면적 결과를 Table 4에 정리하였다. 또한, Fig. 6에 나타내지 않은 조성비에 대해서도 Table 4에 같이 정리하였다. 카본블랙 자체의 BET 비표면적은 233.9 m^2/g이고, Fe-Ni-Pt 부착량이 증가함에 따라 비표면적은 크게 감소하였다. 금속 나노 입자 부착량이 가장 높은 $Fe(acac)_2$: $Ni(acac)_2$:

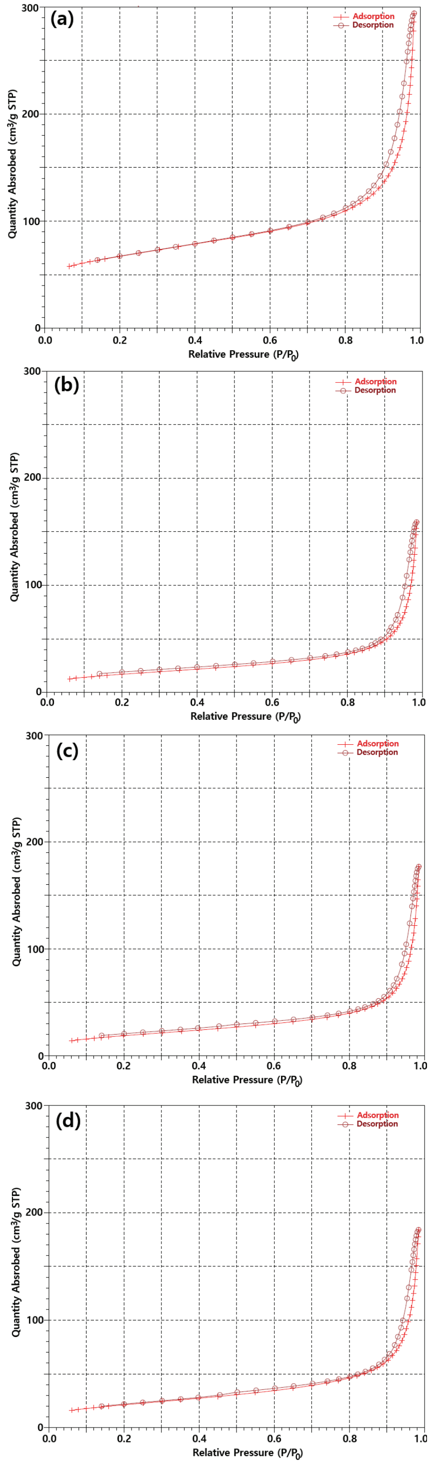

Fig. 6. BET hysteresis curves for (a) carbon black and (b)-(d) Fe-Ni-Pt/carbon black. Mixing ratios of $Fe(acac)_2$, $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$ were (b) 0.3 : 0.1 : 0.1, (c) 0.1 : 0.3 : 0.1 and (d) 0.1 : 0.1 : 0.2, respectively

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

Mixing ratios of $Fe(acac)_2$, $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$	BET surface area (m^2/g)
Carbon Black	233.9
0.3 : 0.1 : 0.1	62.2
0.2 : 0.2 : 0.1	64.1
0.2 : 0.1 : 0.2	66.2
0.1 : 0.3 : 0.1	68.5
0.1 : 0.2 : 0.2	72.5
0.1 : 0.1 : 0.3	77.2

$Pt(acac)_2$ = 0.3 : 0.1 : 0.1 계의 BET 비표면적은 62.2 m^2/g으로, 카본블랙 자체의 비표면적 보다 73.4% 감소된 결과를 나타내었다. 이것은 $Fe(acac)_2$, $Ni(acac)_2$ 및 $Pt(acac)_2$ 화합물이 자발적으로 환원되어 생성된 금속 나노 입자들이 카본블랙의 기공 입구를 막음으로서 비표면적이 크게 감소한 것으로 판단된다. EDS 분석 결과에서 보듯이 Fe 나노 입자 생성 속도가 Ni 및 Pt 나노 입자 생성 속도보다 높기 때문에 Fe 나노 입자 함량이 Ni 및 Pt 나노 입자 함량에 비해 높게 나타나며, 따라서 Fe 함량이 높을수록 비표면적이 감소하는 것이다. Fe, Ni 및 Pt 금속 나노 입자에 의한 기공의 막힘 현상을 확인하기 위해서 Fig. 7에서와 같이 기공 크기별 비표면적의 변화를 비교하여 나타내었다. 기공 크기별 비표면적 분포를 분석한 결과 비표면적의 감소는 주로 40 nm 이하의 지름 크기를 갖는 기공들의 비표면적이 크게 감소하였으며, 이것은 Fe, Ni 및 Pt 금속 촉매들이 기공 입구를 막기 때문인 것으로 판단된다. 특히, Fe 생성속도가 더 크기 때문에 더 많은 Fe 나노 입자가 생성되고, 따라서 더 많은 기공 입구가 막히기 때문에 BET 비표면적의 감소 효과가 더 크게 나타났다.

Fig. 8은 25°C, 상대습도 95 %RH에서 (a) 담지체로 사용된 카본블랙과 (b)-(g) 다양한 조성비의 Fe-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 4.89 wt%이고, 금속 나노 입자 담지량이 가장 높은 $Fe(acac)_2$: $Ni(acac)_2$: $Pt(acac)_2$ = 0.3 : 0.1 : 0.1인 (b) 곡선의 도입된 경우의 흡습량은 3.02 wt%로, 카본블랙 자체의 비표면적 대비 38.2% 정도 크게 감소된 결과를 보여준다. 이 값은 BET 비표면적 감소량에 비해 훨

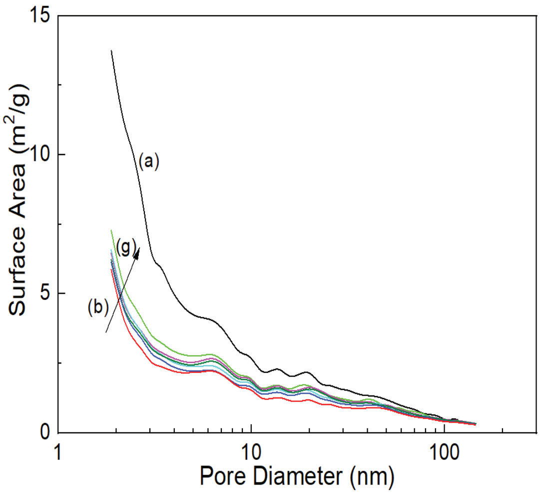

Fig. 7. Surface area vs. pore diameter for (a) carbon black and (b)-(g) Fe-Ni-Pt/carbon black. Mixing ratios of $Fe(acac)_2$, $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$ were (b) 0.3 : 0.1 : 0.1, (c) 0.2 : 0.2 : 0.1, (d) 0.2 : 0.1 : 0.2, (e) 0.1 : 0.3 : 0.1, (f) 0.1 : 0.2 : 0.2 and (g) 0.1 : 0.1 : 0.3, respectively

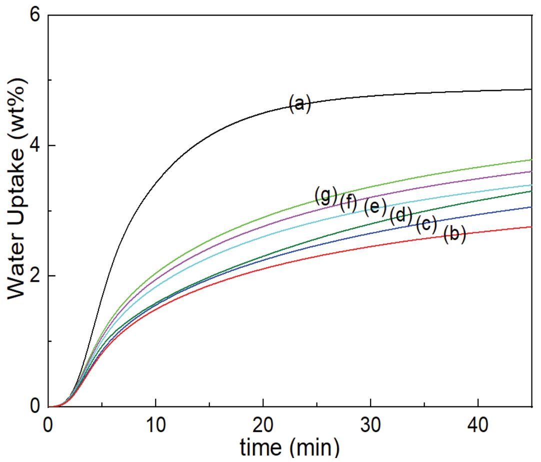

Fig. 8. Water uptake curves for (a) carbon black and (b)-(g) Fe-Ni-Pt/carbon black. Mixing ratios of $Fe(acac)_2$, $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$ were (b) 0.3 : 0.1 : 0.1, (c) 0.2 : 0.2 : 0.1, (d) 0.2 : 0.1 : 0.2, (e) 0.1 : 0.3 : 0.1, (f) 0.1 : 0.2 : 0.2 and (g) 0.1 : 0.1 : 0.3, respectively

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

Mixing ratios of $Fe(acac)_2$, $Ni(acac)_2$ and $Pt(acac)_2$	Water uptake amount (wt%)
Carbon Black	4.89
0.3 : 0.1 : 0.1	3.02
0.2 : 0.2 : 0.1	3.33
0.2 : 0.1 : 0.2	3.71
0.1 : 0.3 : 0.1	3.94
0.1 : 0.2 : 0.2	4.12
0.1 : 0.1 : 0.3	4.17

씬 더 낮아진 값이다. 이것은 기공들이 나노 촉매 입자에 의해서 막히기 때문이며, 따라서 기공 내부에 존재하는 촉매는 물의 수전해에 기여할 수 없을 것으로 판단된다.

다양한 조성의 Fe-Ni-Pt/카본블랙 촉매를 사용하여 제작한 수전해 셀의 I-V 특성을 Fig. 9에 나타내었다. Fe 촉매 함량이 가장 높은 경우 (Fig. 9(●))의 I-V 곡선에서 전류밀도 95.2 mA/cm^{2}는 전압 1.8V에서 얻었고, Pt 촉매 함량이 가장 높은 경우 (Fig. 9 (△)) I-V 곡선에서 전류밀도 174.5 mA/cm^{2}는 전압 1.8V에서 얻었으며, 이 값은 Fe 촉매 함량이 높은 경우에 비해 83.3% 개선된 성능이다.

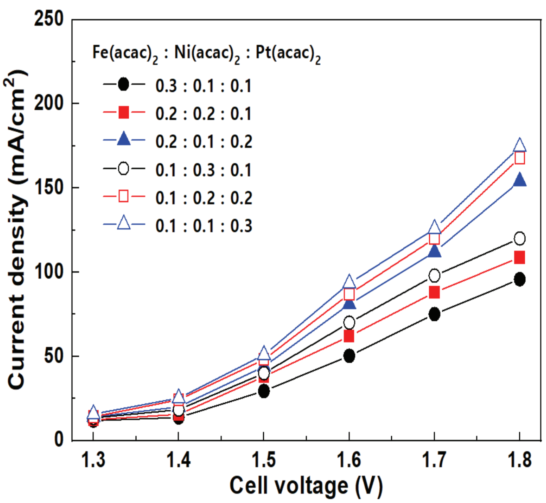

Fig. 9. Voltage vs. current performances for AEM water electrolysis cell

Fe-Ni-Pt/카본블랙 시스템에서 Pt 촉매의 함량이 증가함에 따라 전류밀도가 크게 증가하였고, 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 여겨진다. 따라서 Fe, Ni 및 Pt 나노촉매 크기를 더 작게 설계할 필요가 있고, 부착량을 약간 줄여서 카본블랙 미세기공의 막힘을 방지함으로서 촉매활성을 개선하는 연구를 수행할 필요가 있다.

4. 결 론

건식 공정에 의해 금속 전구체들의 자발적 환원반응을 이용하여 Fe-Ni-Pt/카본블랙 촉매를 제조하였으며, 그 특성은 다음과 같다. 카본블랙 표면에 부착된 Fe-Ni-Pt 촉매량은 8.55-9.72 wt% 정도이고, Fe의 함량이 높을수록 그리고 Pt 함량이 낮을수록 금속 촉매 전체 부착량은 증가하였다. 이것은 금속 나노입자들의 생성속도가 Fe > Ni > Pt의 순서이기 때문이다. 구형의 Fe, Ni 및 Pt 금속 나노입자들이 카본블랙 표면 영역에 비교적 고르게 분산되어 있으며, $Fe(acac)_2$, $Ni(acac)_2$ 및 $Pt(acac)_2$의 혼합비가 0.2 : 0.2 : 0.1인 조건에서 카본블랙 표면에 부착된 Fe-Ni-Pt 나노 촉매 평균 크기는 2.84 nm이었다. Fe, Ni 및 Pt 금속 나노입자가 카본블랙의 40 nm 이하의 지름 크기를 갖는 기공들을 막음으로서 비표면적이 크게 감소하였으며, $Fe(acac)_2$ 함량이 높을수록 Fe 입자 생성량이 더 크기 때문에 비표면적 감소 효과가 더 크게 나타났다. 수전해 촉매층과 H_2O의 친화성을 평가하기 위해 DVS 분석을 하였고, 금속 나노 입자가 담지량이 증가할수록 H_2O의 흡습량은 감소하였으며, 이것도 금속 나노 촉매 입자들이 카본블랙의 기공 입구를 막기 때문이다. Fe-Ni-Pt/카본블랙 시스템의 I-V 특

성에서 Fe 및 Ni 촉매가 도입됨에 따라 촉매활성도가 감소하였고, Pt 촉매의 함량이 증가함에 따라 전류밀도가 크게 증가하였다. 이것은 Pt의 촉매 특성이 Fe에 비해 훨씬 우수하기 때문이다.

후 기

이 논문은 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구(과제번호 : 20229A10100070, 과제명 : 고분자 전해질(PEM) 전지로부터 저탄소 백금 촉매 원료화 기술개발)와 2025년도 교육부 및 전북특별자치도의 재원으로 전북RISE센터의 지원을 받아 수행된 지역혁신중심 대학지원체계(RISE)의 연구(2025-RISE-13-WSU)임.

References

1. S. Shiva 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. Shiva Kumar, S. U. B. Ramakrishna, S. Vijaya Krishna, K. Srilatha, B. Rama 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. T. Lee and W. Choi, "A design for natural gas reforming reactor", Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 23, No. 5, 2012, pp. 545-550, doi: http://dx.doi.org/10.7316/KHNES.2012.23.5.545.
5. S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, and J. L. G, Fierro, "Ni-based catalysts for reforming of methane with CO_2", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, No. 21, 2012, pp. 15966-15975, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.056.
6. J. E. Shin, "Hydrogen policy trends and current status of hydrogen technology development by value chain", Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 34, No. 6, 2023, pp. 562-574, doi: https://doi.org/10.7316/JHNE.2023.34.6.562.
7. J. Oh, Y. Park, K. A. Cedric Nzisso, S. Yu, and S. Cho, "Analysis of technological advancements and integration potential of hydrogen production, storage, and utilization for achieving carbon neutrality", Korean Chemical Engineering Research, Vol. 63, no. 4, 2025, pp. 105139.
8. 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.
9. 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.
10. A. Kadier, Y. Simayi, P. Abdeshahian, N. Farhana Azman, K. Chandrasekhar, and M. Sahaid 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.
11. A. Kadier, M. Sahaid Kalil, P. Abdeshahian, K. Chandrasekhar, A. Mohamed, N. Farhana Azman, W. Logrono, Y. Simayi, A. Abdul 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.
12. 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.
13. 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", Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 33, No. 3, 2022, pp. 202-208, doi: https://doi.org/10.7316/KHNES.2022.33.3.202.
14. M. B. Poudel, S. Vijayapradeep, K. Sekar, J. S. Kim, and D. J. Yoo, "Pyridinic-N exclusively enriched CNT-encapsulated NiFe interfacial alloy nanoparticles on knitted carbon fiber cloth as bifunctional oxygen catalysts for biaxially flexible zinc?air batteries", Journal of Materials Chemistry A, Vol. 12, No. 17, 2024, pp. 10185-10195, doi: https://doi.org/10.1039/D3TA07609A.
15. 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. 147-154, doi: https://kiss.kstudy.com/Detail/Ar?key=133876.

16. L. Lu, G. Dai, J. Lee, and H. Lee, "Effect of the mixture ratio of Ni–Pt nanocatalysts on water electrolysis characteristics in AEM system", Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 32, No. 5, 2021, pp. 285-292, doi: https://doi.org/10.7316/KHNES.2021.32.5.285.