

물전해용 Ni-Mo수소전극촉매의 제조와 그 전기화학적특성

김동수, 리미현

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《전력소비를 줄이고 공해를 없애는 방향에서 화학공업의 기술개건을 다그치며 국내자원에 의거하는 새로운 화학제품생산기지들을 전망성있게 건설하여야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 52페이지)

당 제7차대회결정관철을 위한 투쟁에서 효율높은 물전해촉매를 개발하여 전력소비를 줄이는것은 중요한 의의를 가진다.

현재 세계적으로 물전해효율을 높이기 위하여 물전해조의 구조, 산소전극촉매, 수소전극촉매, 전해액첨가제 등에 대한 연구[1, 2]가 많이 진행되고있다. 물전해효율을 높이기 위한 수소전극촉매에서 많은 파도금속촉매들이 연구되였는데[3] 그중에서도 Ni-Mo수소전극촉매가 특성이 높은것으로 하여 많은 연구자들의 주목을 끌고있다. 그러나 Ni-Mo수소전극촉매의 구체적인 제조방법은 발표된것이 거의 없다.

우리는 효율높은 Ni-Mo수소전극촉매의 구체적인 제조방법과 그 전기화학적특성에 대한 연구를 하였다.

실 험 방 법

Ni-Mo수소전극촉매의 제조 NiMoO₄촉매전구체는 다음과 같이 제조하였다.

0.1mol/L Ni(NO₃)₂과 0.1mol/L NH₄MoO₄의 혼합용액을 교반하면서 120℃에서 1h동안 가열하여 무정형의 NiMoO₄침전물을 얻었다. 이것을 려과, 건조하고 분쇄하였다.

이에 기초하여 Ni-Mo촉매전극을 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

앞에서 얻은 NiMoO₄분말을 에타놀속에서 초음파로 분산시켰다. 이것을 각이한 기질위에 분무하고 통풍건조시킨 다음 각이한 온도의 환원분위기(H₂:N₂=1:9)속에서 환원시켰다.

Ni-Mo촉매전극의 전기화학적특성측정 앞에서 제조한 시험전극들의 전기화학적특성을 측정하기 위하여 양극으로 니켈판(3cm×5cm), 음극으로 앞에서 제조한 시험전극(2cm×2cm), 전해액으로 30% KOH용액(20℃), 극간거리 0.5cm로 하여 정전압(2V)에서의 전류밀도변화를 측정하였다.

실험결과 및 분석

촉매의 영향 알카리매질에서 수소생성반응(HER)에 대한 Ni-Mo촉매의 특성을 측정하기 위하여 전극을 여러가지로 변화시키면서 전류밀도를 측정하였다.(표 1)

표 1. 수소생성반응에 대한 수소전극의 전류밀도($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

전극종류	니켈판	발포니켈	니켈판+촉매	발포니켈+촉매
전류밀도	80	95	112	220

표 1로부터 발포니켈에 Ni-Mo촉매를 입히면 니켈판전극에 비하여 특성이 3배정도 높아진다는것을 알수 있다. Ni-Mo촉매제조에서 니켈은 금속니켈, 몰리브덴은 4가산화물 즉 MoO_2 상태로 만든다. 니켈과 몰리브덴은 몰리브덴산니켈을 제조하는 방법으로 원자수준에서 고르게 분포되게 되며 이것을 전극기질우에 분무하여 적당한 환원조건을 지어주면 금속니켈과 산화몰리브덴(IV)이 고르게 분산된 촉매층을 얻을수 있다. 과도금속들이 다 차지 않은 d 궤도를 가지고있어 촉매작용을 한다는것은 이미 알려진 리론이다. 그러므로 촉매를 입히지 않은 니켈판에 비하여 비표면적이 큰 발포니켈에 촉매를 입힌것은 HER활성에서 현저한 차이를 가지게 된다.

촉매담지량의 영향 HER에 대한 Ni-Mo촉매담지량의 영향을 검토하기 위하여 촉매담지량을 10, 20, 30, 40, $50\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 변화시키면서 Ni-Mo촉매전극의 전류밀도를 측정 한 결과는 그림과 같다. 여기서 수소환원온도는 500°C 로 보장하였다.

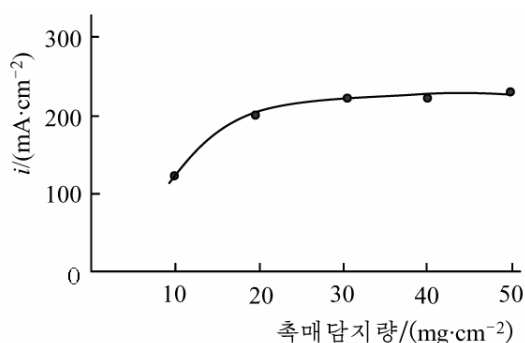


그림. 촉매담지량에 따르는 전류밀도

그림으로부터 촉매담지량이 증가함에 따라 수소전극의 활성이 높아지며 촉매담지량 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 이상에서부터는 전류밀도에서 거의 변화가 없었다. 촉매담지량을 지나치게 크게 하면 전극겉면이 금속니켈과 산화몰리브덴의 혼합물로 두텁게 덮이면서 전극저항이 커지게 되고 오히려 역작용을 일으켜 HER활성을 떨어뜨리는 결과를 가져오게 된다. 이로부터 촉매담지량을 적당히 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 정하는것이 좋다는것을 알수 있다.

소결온도의 영향 HER에 대한 Ni-Mo촉매제조에서의 소결온도의 영향을 검토하기 위하여 소결온도를 $400, 500, 600, 700^\circ\text{C}$ 로 변화시키면서 Ni-Mo촉매전극의 전류밀도를 측정하였다.(표 2)

표 2. 소결온도에 따르는 Ni-Mo전극의 전류밀도($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

소결온도/ $^\circ\text{C}$	400	500	600	700
전류밀도	180	220	150	120

표 2로부터 소결온도가 500°C 일 때 Ni-Mo촉매전극의 전류밀도가 가장 높다는것을 알수 있다. 소결온도가 500°C 보다 낮으면 몰리브덴산니켈에서 니켈이 금속니켈까지의 환원이 잘 진행되지 않을뿐아니라 산화몰리브덴이 6가나 5가상태로 존재하게 된다. HER활성이 가장 좋은 산화몰리브덴에서의 몰리브덴은 4가상태이다. 또한 소결온도가 600°C 이상이면 몰리브덴산니켈에서 니켈의 금속니켈에로의 환원에는 좋지만 몰리브덴도 금속몰리브덴상태까지 환원되게 된다. 이렇게 되면 Ni-Mo의 HER활성이 떨어지게 된다. 이로부터 소결온도를 500°C 로 하는것이 가장 좋다는것을 알수 있다.

맺 는 말

알카리물전해용 Ni-Mo수소전극촉매의 합리적인 제조조건은 다음과 같다.

Ni-Mo촉매의 최적담지량 $30\text{mg}/\text{cm}^2$, 소결온도 500°C .

제조한 Ni-Mo전극촉매는 HER에서 전해전압 2V일 때 전류밀도 $220\text{mA}/\text{cm}^2$ 로서 니켈판전극의 3배이다.

참 고 문 헌

[1] X. Li et al.; Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 1162, 2011.

[2] F. J. Perez-Alonso et al.; International Journal of Hydrogen Energy, **40**, 51, 2015.

[3] Xun Tang et al.; International Journal of Hydrogen Energy, **39**, 3055, 2014.

주체107(2018)년 4월 5일 원고접수

Preparation of Ni-Mo Hydrogen Electrode Catalyst for Water Electrolysis and Its Electrochemical Characteristics

Kim Tong Su, Ri Mi Hyon

The reasonable preparation conditions of Ni-Mo hydrogen electrode catalyst for water electrolysis are as follows: the optimum loading amount of Ni-Mo catalyst is $30\text{mg}/\text{cm}^2$ and the sintering temperature is 500°C .

The current density of Ni-Mo catalyst electrode is $220\text{mA}/\text{cm}^2$ 3 times as much as that of Ni plate electrode, when the electrolysis voltage is 2V in the HER.

Key words: water electrolysis, Ni-Mo catalyst