



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

물 분해 나노촉매의 열플라즈마 합성  
및 전기화학적 특성 분석

제주대학교 대학원

에너지화학공학전공

오 정 환

2021 년 8 월



# 물 분해 나노촉매의 열플라즈마 합성 및 전기화학적 특성 분석

지도교수 최 수 석

오 정 환

이 논문을 공학 박사학위 논문으로 제출함

2021 년 08 월

오정환의 공학 박사학위 논문을 인준함

심사위원장            목 영 선



부위원장            정 만 희



위 원            최 수 석



위 원            우 승 민



위 원            김 태 희



제주대학교 대학원

2021 년 8 월

# Thermal Plasma Synthesis of Nano-catalyst and Analysis of Electrochemical Performance for Water Splitting

Jeong-Hwan Oh  
(Supervised by Professor Sooseok Choi)

A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of  
Doctor of Philosophy.

August 2021

This dissertation has been examined and approved.




-----  
Dissertation director, Sooseok Choi, Prof. of Nuclear and Energy Engineering



-----  
Young Sun Mok, Prof. of Chemical Engineering



-----  
Manhee Jeong, Prof. of Nuclear and Energy Engineering



-----  
Seung Min Woo, Prof. of Nuclear and Energy Engineering



-----  
Tae-Hee Kim, Prof. of Chemical engineering

Date Aug. 2021.

Department of Energy and Chemical Engineering  
GRADUATE SCHOOL  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

## 목 차

LIST OF TABLES .....	I
LIST OF FIGURES .....	II
ABSTRACT .....	VIII
I. 서론 .....	1
1.1 수소 생산 .....	1
1.2 물 분해(Water splitting) .....	4
1.3 나노촉매 .....	8
1.4 열플라즈마 합성 기술 .....	15
1.5 연구범위 .....	21
II. 붕화 코발트 나노입자 합성 .....	23
2.1 합성 실험 방법 .....	23
2.2 나노물질 특성 분석 .....	29
2.3 붕화 코발트 나노입자 합성 메커니즘 .....	43
III. 인화 코발트 나노입자 합성 .....	46
3.1 합성 실험 방법 .....	46
3.2 나노물질 특성 분석 .....	51
3.3 인화 코발트 나노입자 합성 메커니즘 .....	65
IV. 금속-CNT 나노복합재 합성 .....	69
4.1 합성 실험 및 전산해석 방법 .....	69
4.1.1 합성 실험 방법 .....	69

4.1.2 전산해석 방법 .....	74
4.2 금속-CNT 나노복합재 특성 분석 .....	81
4.2.1 Ni-CNT 나노복합재 .....	81
4.2.2 Cu-CNT 나노복합재 .....	87
4.3 금속-CNT 나노복합재 합성 메커니즘 .....	93
V. 나노촉매의 전기화학 특성 평가 .....	99
5.1 전기화학 특성 평가 방법 .....	99
5.2 실험결과 분석 .....	102
5.2.1 붕화 코발트 나노입자 .....	102
5.2.2 인화 코발트 나노입자 .....	108
5.2.2 금속-CNT 나노복합재 .....	115
5.3 전기화학 특성 비교 .....	122
VI. 결론 .....	128
참고문헌 .....	132

## LIST OF TABLES

Table. 1.1 Classification of hydrogen color with hydrogen production methods .....	3
Table. 2.1 Experimental conditions for the synthesis of cobalt boride nanoparticles .....	27
Table 3.1 Experimental conditions for the synthesis of cobalt phosphide nanoparticles .....	49
Table 4.1 Experimental conditions for the synthesis of Ni-CNT nanocomposites .....	72
Table 4.2 Experimental conditions for the synthesis of Cu-CNT nanocomposites .....	72
Table 4.3 Experimental conditions for the numerical simulation .....	76
Table 5.1 Comparison of exchange current density for synthesized nano-catalysts and metals .....	126
Table 5.2 Comparison of the OER and HER activity at similar electrolyte for various catalysts from literature .....	127

## LIST OF FIGURES

Figure 1.1 Schematic diagrams of water splitting: (a) Alkaline electrolysis, (b) PEM electrolysis, (c) HT electrolysis .....	6
Figure 1.2 Mechanisms of hydrogen evolution reaction on an electrode .....	7
Figure 1.3 Exchange current density for the hydrogen evolution reaction on the strength of the metal-hydrogen bond formed in the electrode reaction .....	10
Figure 1.4 Exchange current density for the oxygen evolution reaction on the strength of the metal-oxygen bond formed in the electrode reaction .....	10
Figure 1.5 Characteristics of electrochemical performances of cobalt boride nanoparticles as nano-catalysts for water electrolysis .....	12
Figure 1.6 Overpotential at the 10 mA/cm <sup>2</sup> benchmark as a function of time for different families of HER catalysts .....	12
Figure 1.7 Strategies for the development of efficient multimetal catalyst for the OER .....	13
Figure 1.8 Synthesis of nanocomposites as nano-catalyst for water electrolysis: (a) Nanocarbon supported tungsten carbide nano-catalysts, (b) Multicomponent nano-catalysts with ultralow Pt loading .....	14
Figure 1.9 Schematic of the synthesis process for nanoparticles on thermal plasma flame .....	16
Figure 1.10 Illustration of various thermal plasma torches according to electrode type .....	19
Figure 1.11 Photograph of triple DC thermal plasma system .....	20
Figure 2.1 Schematic diagram for the synthetic process by triple DC thermal plasma jet system .....	24
Figure 2.2 FE-SEM images of starting materials before mixing; (a) cobalt and (b) boron powders .....	28
Figure 2.3 XRD graphs of synthesized powder in Exp.1 according to the collected position; (a) R-1 (lower graph) and R-6 (upper graph), (b) the enlarged graph between 20° and 30° in R-1, and (c) the enlarged graph between 45° and 46° in R-1 .....	31



Figure 2.4 XRD graphs of synthesized powders collected at R-1 in Exp. 2,3, and 4	33
Figure 2.5 FE-TEM images and SAED patterns of the synthesized powder according to the collected position in Exp.1; (a,b,c) R-1 and (d,e,f) R-6	36
Figure 2.6 Particles size distribution of synthesized h-BN nanocages collected at R-1 and R-6 in Exp.1	38
Figure 2.7 FE-TEM images and SAED patterns of synthesized powder at R-1 in (a,b) Exp.2, (c,d) Exp.3, and (e,f) Exp.4	41
Figure 2.8 Particle size distribution of synthesized cobalt boride nanoparticles at R-1 in Exp.2, 3, and 4	42
Figure 2.9 Thermodynamic equilibrium calculation for the chemical reaction of cobalt boride and boron nitride: (a) Gibbs free energy in Ar-N <sub>2</sub> plasma, (b) Gibbs free energy in Ar-H <sub>2</sub> plasma, (c) equilibrium composition in Ar-N <sub>2</sub> plasma (N <sub>2</sub> :B:Co = 6:1:3)	44
Figure 2.10 Illustration for the synthetic processes of cobalt boride nanoparticles and h-BN nanocage encapsulation according to the plasma gas; Ar-N <sub>2</sub> (upper figure) and Ar-H <sub>2</sub> (lower figure) plasma forming gases	45
Figure 3.1 Schematic diagram of triple DC thermal plasma jet system for the synthesis of cobalt phosphide nanoparticles	48
Figure 3.2 FE-SEM images of starting materials before mixing; (a) cobalt and (b) phosphorus powders	50
Figure 3.3 XRD graphs of synthesized powders collected at R-1 in Exp. 1,2, 3, and 4	52
Figure 3.4 FE-SEM images of synthesized cobalt phosphide nanoparticles according to the collected position in R-1 and R-3; (a, b) Exp.1, (c, d) Exp.2, (e, f) Exp.3, and (g, h) Exp.4	55
Figure 3.5 FE-TEM analysis of synthesized cobalt phosphide nanoparticles from R-1 on Exp.1; (a) FE-TEM, (b) SAED, and (c~g) EDS elemental maps	57
Figure 3.6 FE-TEM analysis of synthesized cobalt phosphide nanoparticles from R-3 on Exp.1; (a) FE-TEM, (b) SAED, and (c~g) EDS elemental maps	59

Figure 3.7 FE-TEM images and SAED patterns of synthesized cobalt phosphide nanoparticles from Exp.2; (a,b) R-1 and (c,d) R-3 .....	62
Figure 3.8 FE-TEM images and SAED patterns of synthesized cobalt phosphide nanoparticles from Exp.3; (a,b) R-1 and (c,d) R-3 .....	63
Figure 3.9 FE-TEM images and SAED patterns of synthesized cobalt phosphide nanoparticles from Exp.4; (a,b) R-1 and (c,d) R-3 .....	64
Figure 3.10 Thermodynamic equilibrium calculation composition for cobalt and phosphorus mixed in different Co:P molar ratio: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, and (d) 1:2.....	66
Figure 3.11 Thermodynamic equilibrium calculation for Gibbs free energy of cobalt phosphide .....	67
Figure 3.12 Illustration for the synthetic processes of cobalt phosphide nanoparticles according to the mixed molar ratio of starting material .....	68
Figure 4.1 Schematic diagram of triple DC thermal plasma jet system for the synthesis of metal-CNT nanocomposites .....	71
Figure 4.2 FE-SEM images of starting materials before mixing; (a) nickel, (b) copper, and (c) CNT .....	73
Figure 4.3 Schematic illustration of simulation domain and the grid system for DC torch region .....	76
Figure 4.4 Temperature (a) and velocity (b) distribution inside DC torch region .....	77
Figure 4.5 Profiles of (a) temperature and (b) velocity at the torch exit .....	78
Figure 4.6 Schematic of the simulation domain and grid for triple DC thermal plasma jet system with counter injector .....	80
Figure 4.7 XRD graphs of synthesized powder collected from R-1 according with flow rate of counter gas .....	82
Figure 4.8 XRD graphs of synthesized powder in R-1, R-2, and R-3 on 27 L/min of counter gas .....	82
Figure 4.9 FE-SEM image of synthesized Ni-CNT nanocomposites in R-1: (a,b) Exp.1, (c,d)	

Exp.2, and (e,f) Exp.3 .....	85
Figure 4.10 FE-TEM images of synthesized Ni-CNT nanocomposites from R-1 of Exp.2: (a) HR-TEM image, (b) SAED patterns, and (c~f) EDS mapping images .....	86
Figure 4.11 XRD graphs of synthesized powder collected from R-1 according with flow rate of counter gas .....	88
Figure 4.12 XRD graphs of synthesized powder in R-1, R-2, and R-3 on 27 L/min of counter gas .....	88
Figure 4.13 FE-SEM image of synthesized Cu-CNT nanocomposites in R-1: (a,b) Exp.1, (c,d) Exp.2, and (e,f) Exp.3 .....	91
Figure 4.14 FE-TEM images of synthesized Cu-CNT nanocomposites from R-1 of Exp.2: (a) HR-TEM image, (b) SAED patterns, and (c~f) EDS mapping images .....	92
Figure 4.15 Characteristics of thermal fluid simulated inside reactor with counter flow: (a) temperature contour of Exp.1 (10 L/min) with full-scale, (b~d) Temperature contour with streamline distribution according to Exp.1 (10 L/min), Exp.2 (27 L/min), and Exp.3 (50 L/min), respectively .....	95
Figure 4.16 (a) Temperature contours cut off by Ni nucleation (3,000 K) and Cu solidification (1,400 K) for 27 L/min of counter gas. (b,c) Axial temperature profiles with all of conditions; shade area shows the particle growth region for Ni and Cu according to counter flow of 10 L/min (black), 27 L/min (red), and 50 L/min (blue), respectively .....	96
Figure 4.17 Illustration for the synthetic processes of metal-CNT nanocomposites on triple DC thermal plasma jet system .....	98
Figure 5.1 Picture of potentiostat equipment measuring the electrochemical performance of synthesized nano-catalysts from the thermal plasma process .....	101
Figure 5.2 Catalyst ink recipe using the synthesized nano-catalysts from the thermal plasma process .....	101
Figure 5.3 (a) LSV graphs of OER for Exp. 1, Exp. 2, Exp.3, and glassy carbon in 1M KOH	

solution at scan rate and rotation rate of 10 mV/s and 1600 rpm, respectively. (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 and 20 mA/cm <sup>2</sup> , (c) Tafel slope .....	104
Figure 5.4 Cyclic voltammetry (CV) measurements for OER of products: (a) Exp. 1 and (b) Exp. 3. (c) Scan rate dependence of the current density at 1.27 V vs. RHE. (d) chronopotentiometric stability curves of products from Exp. 3 at 10 mA/cm <sup>2</sup> .....	105
Figure 5.5 (a) LSV graphs of HER for Exp. 1, Exp. 2, and Exp.3 in 1M KOH solution at scan rate and rotation rate of 10 mV/s. (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 and 20 mA/cm <sup>2</sup> , (c) Tafel slope. (d) CV graph for HER of products from Exp. 3. (e) Scan rate dependence of the current density. (f) Chronopotentiometric stability curves of products from Exp. 3 at -10 mA/cm <sup>2</sup> .....	107
Figure 5.6 (a) LSV graphs of OER for Co <sub>2</sub> P and CoP in 1M KOH solution at scan rate and rotation rate of 10 mV/s and 1600 rpm, respectively. (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 and 20 mA/cm <sup>2</sup> , (c) Tafel slope .....	109
Figure 5.7 Cyclic voltammetry (CV) measurements for OER of products: (a) Co <sub>2</sub> P and (b) CoP. (c) Scan rate dependence of the current density .....	111
Figure 5.8 (a) LSV graphs of HER for Co <sub>2</sub> P and CoP in 1M KOH solution at scan rate and rotation rate of 10 mV/s and 1600 rpm, respectively. (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 and 20 mA/cm <sup>2</sup> , (c) Tafel slope .....	113
Figure 5.9 Cyclic voltammetry (CV) measurements for HER of products: (a) Co <sub>2</sub> P and (b) CoP. (c) Scan rate dependence of the current density .....	114
Figure 5.10 (a) LSV graphs of OER for Cu- and Ni-CNT in 1M KOH solution at scan rate and rotation rate of 10 mV/s and 1600 rpm, respectively. (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 and 20 mA/cm <sup>2</sup> , (c) Tafel slope .....	117
Figure 5.11 Cyclic voltammetry (CV) measurements for OER of products: (a) Cu-CNT and	

	(b) Ni-CNT. (c) Scan rate dependence of the current density	118
Figure 5.12	(a) LSV graphs of HER for Cu- and Ni-CNT in 1M KOH solution at scan rate and rotation rate of 10 mV/s and 1600 rpm, respectively. (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 and 20 mA/cm <sup>2</sup> , (c) Tafel slope	120
Figure 5.13	Cyclic voltammetry (CV) measurements for HER of products: (a) Cu-CNT and (b) Ni-CNT. (c) Scan rate dependence of the current density	121
Figure 5.14	(a) LSV graphs of OER for nano-catalysts synthesized by thermal plasma (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 mA/cm <sup>2</sup>	124
Figure 5.15	(a) LSV graphs of HER for nano-catalysts synthesized by thermal plasma (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 mA/cm <sup>2</sup>	125

## ABSTRACT

Nanocatalysts for water electrolysis were synthesized through a triple direct current (DC) thermal plasma system, comprising three DC torches, a reactor, and a power supply. This is a simple process that does not require expensive post-treatment methods, such as cleaning, drying, and heat treatment. In this study, starting materials consisting of micronized powders were used as precursors. Cobalt boride, cobalt phosphide, and metal (Cu and Ni)-carbon nanotube (CNT) nanocomposites were synthesized from Co, B, P, Cu, Ni, and CNT. Precursors were evaporated by the high temperature generated from the DC thermal torch; these vapors were converted to nuclei via supersaturation due to decreasing temperature. After nucleation, they were converted to nanoparticles via condensation. The product size could be controlled by adjusting the plasma quenching rate.

Cobalt boride nanoparticles were synthesized by adjusting the composition and flow rate of the plasma-forming gas. The structure of the synthesized nanoparticles varied according to the gas composition. In the Ar-N<sub>2</sub> plasma, the dissociated nitrogen reacted with the boron precursor and produced hexagonal boron nitride (h-BN) nanocages, which encapsulated cobalt boride nanoparticles. In the Ar-H<sub>2</sub> plasma, spherical cobalt boride nanoparticles (<20 nm) were synthesized, and their size distribution was controlled by the growth time or quenching rate. This was controlled by adjusting the flow rate of the plasma-forming gas. The electrochemical performance of the synthesized cobalt boride nanoparticles was investigated. The electrochemical characteristics were determined according to the decreasing particle sizes of the products. In the oxygen evolution reaction (OER) measurement, the product achieved an overpotential of 355 mV at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> and Tafel slope of 49 mV/dec. Their performance was more efficient than that of cobalt-based catalysts reported to date. In contrast, in the hydrogen evolution reaction (HER), a high Tafel slope of 92 mV/dec was observed.

Cobalt phosphide nanoparticles were synthesized by adjusting the molar ratio of mixed powder used as the precursor; herein, mixed cobalt and phosphorus powders were used as precursors. A triple DC thermal plasma jet was obtained by using mixed Ar-N<sub>2</sub> gas as the plasma-forming gas. When the Co:B molar ratio was 1:1, CoP and Co<sub>2</sub>P crystal phases were synthesized with similar crystallinity and spherical shapes. Products from Reactor 1 were under tens of nanometers with spherical morphology, whereas those from Reactor 3 were covered by phosphorus. Only the Co<sub>2</sub>P crystal phase existed without CoP in the Co-rich molar ratio of the mixed powder. In contrast, in the P-rich molar ratio powder, the CoP crystal phase exists without Co<sub>2</sub>P. In addition, bulk P with cobalt phosphide nanoparticles was synthesized in Reactor 3; bulk P was formed from the unreacted P vapor with Co nuclei in a rapid quenching rate environment, and the electrochemical performances showed an overpotential of 0.323 V at 10 mA/cm<sup>2</sup> and a Tafel slope of 71.7 mV/dec for OER activity. In HER measurements, this product achieved an overpotential of -0.317 V at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> and Tafel slope of 66.7 mV/dec.

Nanocomposites such as metal nanoparticles attached to the surface of CNT were synthesized on a triple DC thermal plasma jet system with a counter gas. An experiment was carried out by adjusting the flow rate of the counter gas, which is the role of the carrier gas in the CNT. The flow rate of the counter gas was controlled from 10 to 50 L/min. In addition, the thermal flow characteristics inside the reactor were numerically analyzed using the laboratory developed DCPTUN code and ANSYS-FLUENT software. The electrochemical performance of the synthesized metal-CNT nanocomposites was investigated under optimized conditions. They achieved an overpotential of 0.328 V for the OER and -0.193 V for the HER at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>. The HER showed a higher efficient Tafel slope (48.8 mV/dec) than cobalt boride and cobalt phosphide.

# I. 서론

## 1.1 수소 생산

현재 전세계적으로 에너지원으로 사용되고 있는 화석연료의 고갈, 화석에너지 사용에 의한 온실가스 배출, 인구 증가로 인한 에너지 수요 증가 등의 문제에 큰 관심을 가지고 있다. 따라서 화석연료를 대체할 재생에너지에 많은 관심을 가지고 있다. 특히, 대한민국은 3020 재생에너지 정책을 통하여 2030년까지 신재생 에너지의 비중을 30%이상으로 증가시키는 계획을 발표하였다. 재생에너지 3020 이행 계획에 따라 태양광 및 풍력 중심의 청정에너지 발전 비중 확대를 향후 꾸준히 지속될 전망이다.

화석연료를 대체할 수 있는 적합한 에너지원으로 태양광, 지열, 파력, 풍력, 수력, 수소에너지 등 여러 가지가 고려되고 있지만 수소를 제외한 나머지 에너지원은 에너지 생산이 간헐적이라는 단점을 가지고 있다. 그래서 수소가 최적의 에너지원으로 고려되고 있다. 수소는 지구상에 존재하는 물을 원료로 이용하여 합성할 수 있으며 가스나 액체로 수송이 가능하다. 그리고 고압가스, 수소저장합금 등과 같이 다양한 형태로 저장이 가능하여 수소를 연료로 이용하는 경우 공해물질이 발생하지 않기 때문에 매우 친환경적이다. 또한, 수소를 저장하고, 고효율의 에너지를 생산하는 기술 중에서는 연료전지가 상용화 수준까지 개발되어 있다.

화석연료를 대체할 수소를 생산하는 방식에 따라 불리는 이름을 다르게 하고 있다. 현재까지는 그레이수소(Grey hydrogen), 블루수소(Blue hydrogen), 청록수



소(Turquoise hydrogen), 그린수소(Green hydrogen)로 총 4가지로 구분되면 각 공정을 Table 1에 정리하였다. 색깔 구분은 수소 생성과정에서 이산화탄소가 얼마나 많이 발생하는가를 구분하기 위해서다. 이산화탄소가 가장 많이 발생시키는 그레이수소, 반대로 이산화탄소 발생량이 제로인 그린수소와 청록수소가 되겠다.

그레이수소는 천연가스를 개질하여 생산하는 개질수소로 정유공정의 나프타 분해 과정에서 부산물로 생산되는 부생 수소등을 의미한다. 그러나 그레이수소 1톤을 생산하기 위해 10톤의 CO<sub>2</sub>가 배출된다. 블루수소는 그레이수소를 만드는 과정에서 나온 이산화탄소를 포집·저장 (Carbon capture and storage: CCS) 공정을 추가하여 탄소 배출을 줄인 것이다. 그러나 CCS 기술의 경우 운송, 저장 시 대량의 CO<sub>2</sub>를 압축 냉각하기 때문에 대기 중에 누출되면 대형사고로 이어질 수 있다. 청록수소는 메탄을 열분해해서 수소를 생산할 때 고체탄소 잔류물 형태로 배출된 이산화탄소를 고체 형태로 영구 유지하는 탄소중립 수소이다. 그린수소는 온실가스인 이산화탄소와 미세먼지 원인물질을 전혀 발생시키지 않는 수소 생산 방식으로 재생에너지와 수전해를 기반으로 한다. 궁극적으로는 그린수소 형태의 CO<sub>2</sub> free한 공정을 통해 수소를 생산해야 할 것이다.

Table 1.1 Classification of hydrogen color with hydrogen production methods.

명칭	특징
그레이수소 (Grey hydrogen)	천연가스를 개질해서 생산하는 ‘개질수소’, 정유공정의 나프타 분해 과정에서 부산물로 생산되는 ‘부생수소’등을 의미함. 그레이수소 1톤을 생산하기 위해 10톤의 CO <sub>2</sub> 가 배출되는 것으로 알려짐.
블루수소 (Blue hydrogen)	그레이수소 생산과정에서 나오는 CO <sub>2</sub> 를 포집 및 저장(Carbon Capture and storage, CCS)해 온실가스 배출을 줄인 수소임
청록수소 (Turquoise hydrogen)	메탄(CH <sub>4</sub> )을 열분해해 생산하는 수소를 지칭함. CO <sub>2</sub> 가 고체탄소 잔류물 형태로 배출되는데, 이 잔류물이 대기로 방류되지 않고 영구적으로 고체 형태로 유지하는 것.
그린수소 (Green hydrogen)	재생에너지 전력으로 수전해해 생산한 수소를 지칭함. 재생에너지 발전 전력을 이용하기 때문에 온실가스 배출이 없음.

## 1.2 물 분해 (Water splitting)

현재 수소 및 산소를 제조하는 방법으로는 전기분해, 가스개질, 열화학분해법 등이 있다. 현재 가장 많이 사용되는 제조 공정으로는 화석연료를 활용한 개질법이지만 궁극적으로 화석연료를 사용하지 않고 친환경적인 공정을 통해서 수소를 생산하기 위해서는 물과 재생에너지를 활용한 물 전기 분해 기술이 바람직한 대안중에 하나이다. 물 전기분해는 간단한 공정이면서도 효율과 신뢰성이 높고, 고순도의 수소를 생산할 수 있다.

Figure 1.1 처럼 물 전기분해 기술은 크게 3가지로 구분할 수 있다. 첫째는 물에 전자의 흐름을 원활하게 하기 위해 전해질인 알칼리 용액 (NaOH, KOH)을 사용하며 양극과 음극으로 구성된 알칼리 물 분해 기술이다. 본 기술은 Toostwijk와 Diemann에 의해 먼저 개발되었다[1]. 수소를 생산하기 위한 MW 범위까지 발전된 공정이며, 전 세계적으로 상업화 수준까지 개발된 방법이다[2]. 전해질 용액으로 산 수용액을 이용하는 물 분해 기술도 있지만 전해질의 가격 및 용기 부식으로 인해 유지 비용이 많이 들어 간다는 단점이 있어 손쉽게 시스템을 구성할 수 있는 알칼리 물 전기분해 기술을 주로 사용한다.

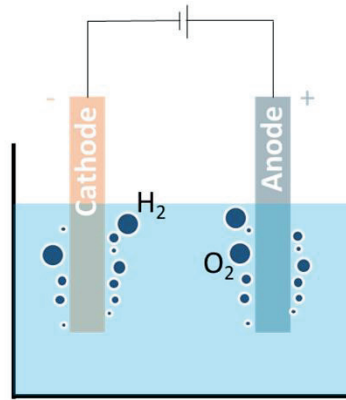
두 번째, 전해질을 고분자 고체고분자 전해질막을 사용하는 방식 (Polymer electrolyte membrane electrolysis, PEM electrolysis)이다. Figure 1.1(b)에 나타난 것처럼 수소이온이 양극에서 음극으로 이동하는 이온교환역할을 한다. 본 공정은 고체고분자 전해질막이 가스를 분리해주는 역할을 하여 개별 전극에서 수소와 산소 생성으로 추가적인 가스 분리과정이 필요하지 않고, 발생하는 수소 및 산소는 높은 순도를 가지고 있다. 본 공정은 전해질이 안정하고, 셀 구조가 단하며 순수한 물을 사용하기 때문에 전극 및 용기의 부식성이 낮다. 하지만 설

치비용이 많이 들고 낮은 용량을 가질 뿐만 아니라 효율성이 낮으며 공정 수명이 짧은 단점이 있다.

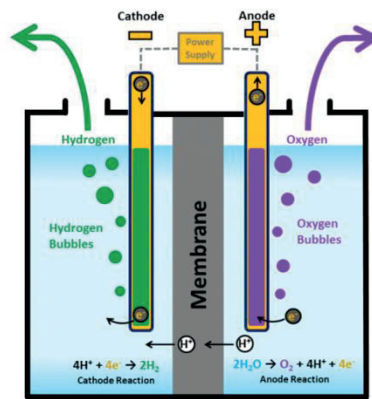
세 번째, Figure 1.1(c)에 나타낸 것처럼 고온의 수증기를 활용한 물 전기분해 (High temperature electrolysis, HT electrolysis)는 물 분해에 필요한 에너지 중 전기에너지에 해당하는 이론 분해전압이 고온에서 저하되는 현상을 이용한 방법이다. 본 기술은 700 °C 이상의 증기를 이용하여 전기분해가 일어나므로 고효율의 물 전기분해가 가능하다. 그리고 전해질을 고체물질을 이용함으로써 알칼리 물 전기분해와는 달리 전해액의 보충이 필요 없고, 부식의 문제가 없어 유지보수가 값싸다는 장점을 가지고 있다. 그러나 고온에서도 사용 가능한 고체전해질의 개발이 필요하기 때문에 현재 개발된 수준은 기초연구에 머물러 있는 실정이다.

물 전기분해 공정에서 수소가 발생하는 메커니즘을 설명하자면 Figure 1.2에 나타낸 것처럼 3가지의 반응단계를 거쳐 수소가 발생된다. 수소이온이 환원되면서 전극에 수소원자 형태로 흡착하게 되는 Volmer 반응이 먼저 발생하게 된다. 이후에 하나의 흡착된 수소 원자와 용액의 수소이온이 반응하여 수소가 만들어지는 Heyrowsky 반응하거나, 전극에 흡착된 2 수소 원자가 결합하여 수소가 발생하는 Tafel 반응으로 나뉜다. 위의 반응은 전극물질에 따라 수소 발생 속도가 다르고, 전극물질의 수소 발생 활성도가 공정의 효율을 결정한다.

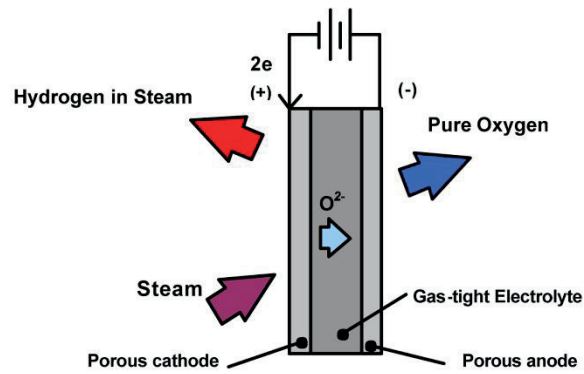
본 연구에서는 위에서 소개된 3가지의 물 전기분해 공정 중에서 높은 효율과 가격적인 측면이 우수한 알칼리 (1M KOH) 물 전기분해 공정을 이용하여 수소 및 산소 발생 반응에 대한 나노촉매의 성능 평가를 하였다.



(a)



(b)



(c)

Figure 1.1 Schematic diagrams of water splitting: (a) Alkaline electrolysis, (b) PEM electrolysis, (c) HT electrolysis.

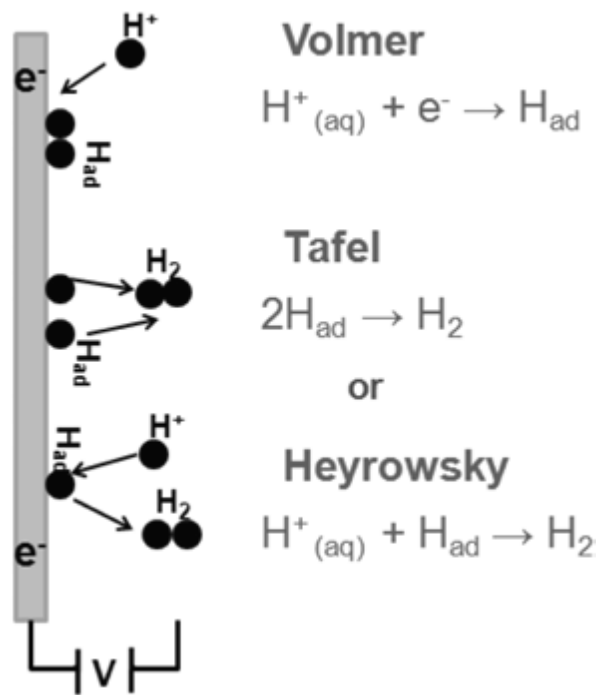
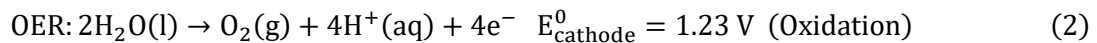
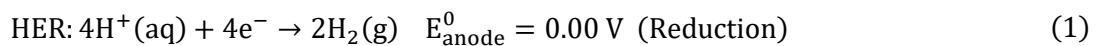


Figure 1.2 Mechanisms of hydrogen evolution reaction on an electrode.

### 1.3 나노촉매 (Nano-catalyst)

물 전기분해 과정에서 수소(Hydrogen evolution reaction, HER) 및 산소(Hydrogen evolution reaction: OER) 발생 과정은 다음과 같은 화학 반응을 통해서 수소와 산소가 동시에 발생하게 된다.



위에 식에 나타낸 것처럼 이론적으로 물 전기분해를 통해서 수소와 산소를 발생시키기 위해서 필요로 하는 전압은 1.23 V 이다. 그러나 실제 물 전기분해를 위해서 인가하는 전압은 이론값 보다 높은 과전압(Overpotential,  $\eta$ )이 들어가게 된다. 이 과전압은 음극과 양극에 존재하는 고유한 활성화 에너지 장벽과 용액의 저항 및 접촉 저항과 같은 일부 다른 저항을 극복하는데 필요로 한다. 따라서 실제 물 전기분해에 대한 작동전압( $E_{\text{op}}$ )은 아래에 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_{\text{op}} = 1.23 \text{ V} + \eta_{\text{anode}} + \eta_{\text{cathode}} + \eta_{\text{other}} \quad (4)$$

과전압을 줄이는 것이 물 전기분해 반응을 통해 수소 및 산소를 효과적으로 생산할 수 있는 중요 사안이라는 것을 알 수 있다.

앞서 이야기한 전극에서 수소가 발생하는 메커니즘은 전극물질에 따라 수소발생 속도가 다르다. 전극물질의 활성도에 따라 수소발생 효율이 결정된다. Figure 1.3 은 수소발생에 활성을 가지는 촉매를 금속별로 수소와의 결합력과 교환전류밀도 (Exchange current density)에 따라 그래프로 나타낸 Volcano plot 이다. X 축은 전극물질 즉 촉매로 사용되는 금속과 수소와의 결합력, Y 축을 교환전류밀도이다. 두 개의 그래프가 만나는 지점을 기준으로 왼쪽은 촉매 물질과 수소의 결합력이 약하여 전하전달이 잘 일어나지 않는 구간이고, 반면에 오른쪽은 수소와의 결합력이 강하여 수소의 탈착이 힘들어 수소생산이 잘 일어나지 않는다. 따라서 촉매 물질과 수소가 적절한 결합력을 가지면서 높은 교환전류밀도 갖는 촉매 물질인 백금 (Platinum, Pt)이 물을 전기분해하여 수소를 생산하는 촉매재로 사용되고 있다. 하지만 백금의 높은 가격과 한정된 공급량으로 인해 물 전기분해 공정 및 유지비용에 많은 부분을 차지하여 수소생산 단가를 올리게 된다.

Figure 1.4는 산소발생에 활성을 가지는 촉매를 금속별로 흡착 자유 에너지 차에 따른 과전압 그래프로 나타내었다. 산소발생도 수소와 동일하게 희귀금속인 이리듐(Ir) 및 루테튬(Rh)이 높은 활성도를 가지고 있고 이에 비해 낮은 활성도를 보이는 전이금속들이 아래에 속해 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 희귀금속을 대체하는 비귀금속 촉매의 개발이 필요한 실정이다. 대표적으로 전이금속인 Co, Ni, Cu, Fe, Mo 등을 활용하여 붕화물[3,4], 질화물[5], 탄화물[6], 황화물[7], 인화물[8]과 같은 화합물 형태의 나노촉매를 합성하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.



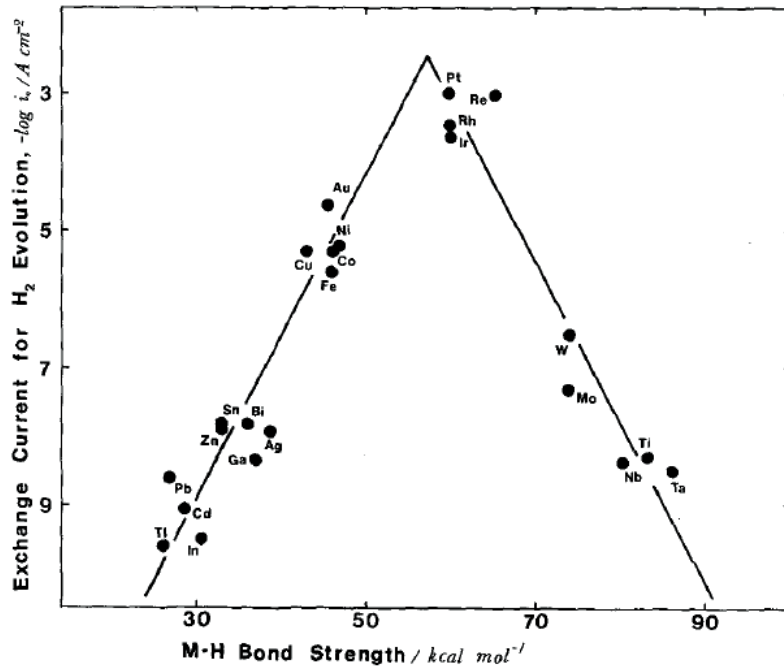


Figure 1.3 Exchange current density for the hydrogen evolution reaction on the strength of the metal-hydrogen bond formed in the electrode reaction[9].

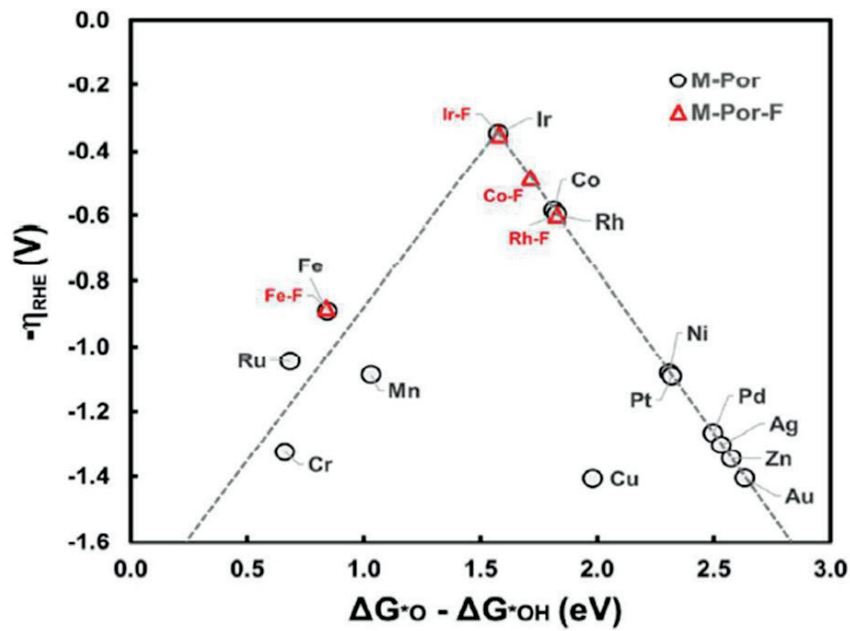


Figure 1.4 Exchange current density for the oxygen evolution reaction on the strength of the metal-oxygen bond formed in the electrode reaction[10].

수소 및 산소를 발생하는 과정에 희귀금속을 제외하고 높은 활성도를 가지고 있는 여러 전이금속 중 Co 가 수소 및 산소발생에 좋은 특성을 보여주는 것을 위에 Figure 1.3 과 1.4 에서 확인할 수 있다. 그래서 Co 를 활용한 나노촉매 합성 연구가 활발하게 진행되고 있다[11-14]. 특히, 붕소(B) 또는 인(P)과 결합한 화합물이 물 전기분해 촉매로 우수한 특성을 보여준다는 선행연구 결과가 발표되었다[11,15]. 붕화 코발트 나노입자 경우에는 수소 및 산소발생 두 반응에서 뛰어난 특성을 보여준다[11]. 기존의 촉매들은 수소 또는 산소발생 반응 중 한가지 반응에서만 뛰어난 반응을 보여주었지만, 붕화 코발트 나노입자의 경우에는 두 반응 모두에서 우수한 특성을 보여준다. 이러한 붕화 코발트 나노입자를 합성하는 전형적인 방법으로는 염화 코발트 ( $\text{CoCl}_2$ )의 화학 환원 및 칼보니 코발트 ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ )의 열 분해 방식을 이용한다[4,12,16].

초기에는 단일 전이금속을 활용하여 물 전기분해 촉매를 개발하였지만, 성능면에서 기존의 희금속 촉매들과 비교하여 낮은 효율을 보여주었다. 단일 금속으로는 성능 향상에는 한계가 있어 Figure 1.7~1.8 에 나타낸 것처럼 복합재 물질을 합성하는 연구가 주로 진행되고 있다. 다양한 결합의 전이금속 복합재를 합성하여 흡수 에너지 및 전기 전도도 특성을 향상시킨다. Figure 1.7 이미지는 OER 반응에 효과적인 촉매를 합성하기 위해서 2 종의 전이금속으로 합성된 복합재를 통해서 기존의 성능 한계를 극복하였다. Figure 1.8 의 경우에는 나노튜브 형태 구조에 금속 화합물들을 결합시키거나 백금의 사용 양을 획기적으로 줄인 나노복합재를 개발하기도 하였다.

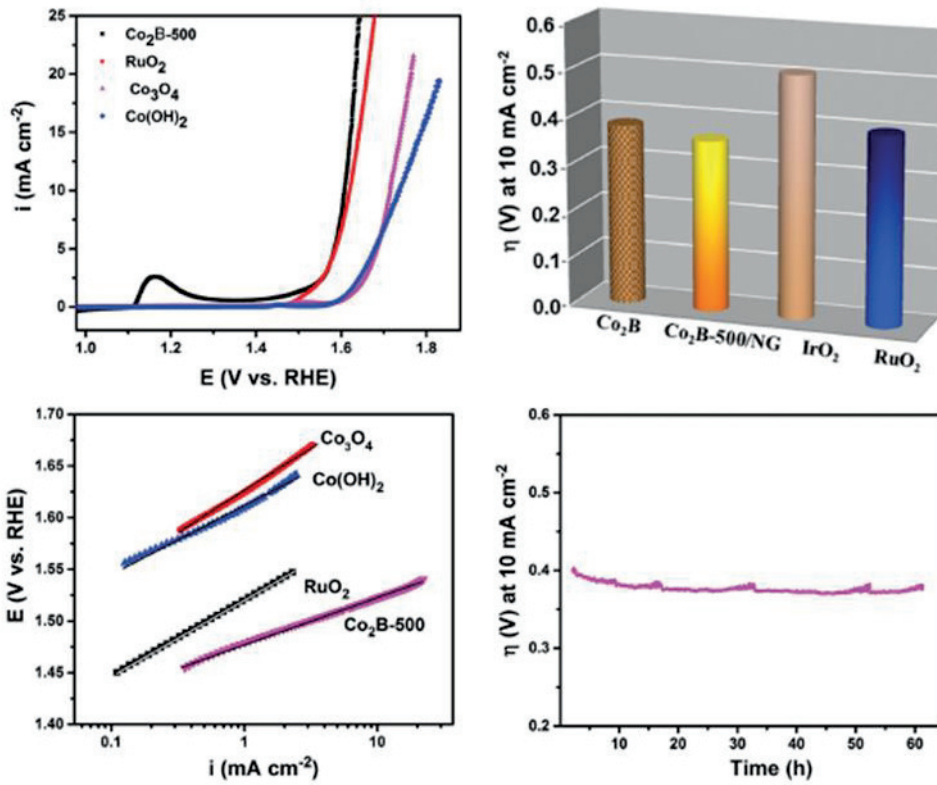


Figure 1.5 Characteristics of electrochemical performances of cobalt boride nanoparticles as nano-catalysts for water electrolysis[17].

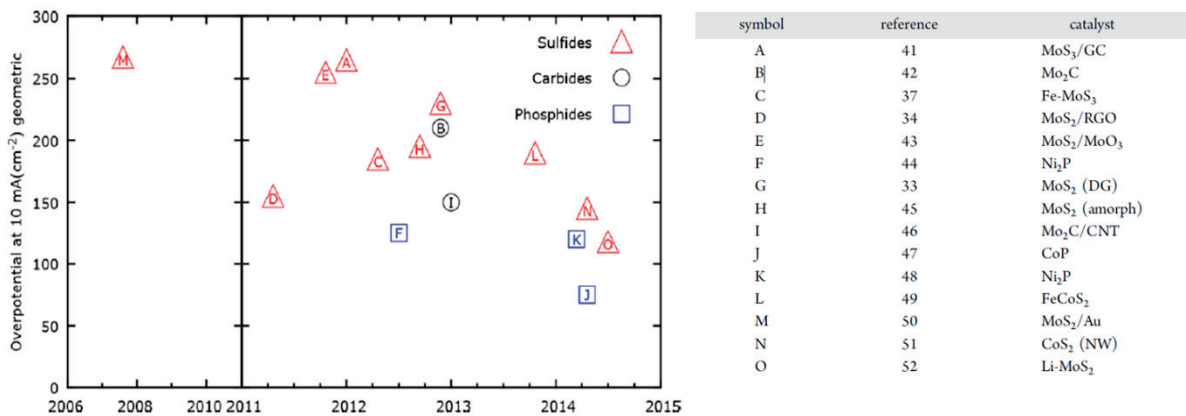


Figure 1.6 Overpotential at the 10 mA/cm<sup>2</sup> benchmark as a function of time for different families of HER catalysts[15].

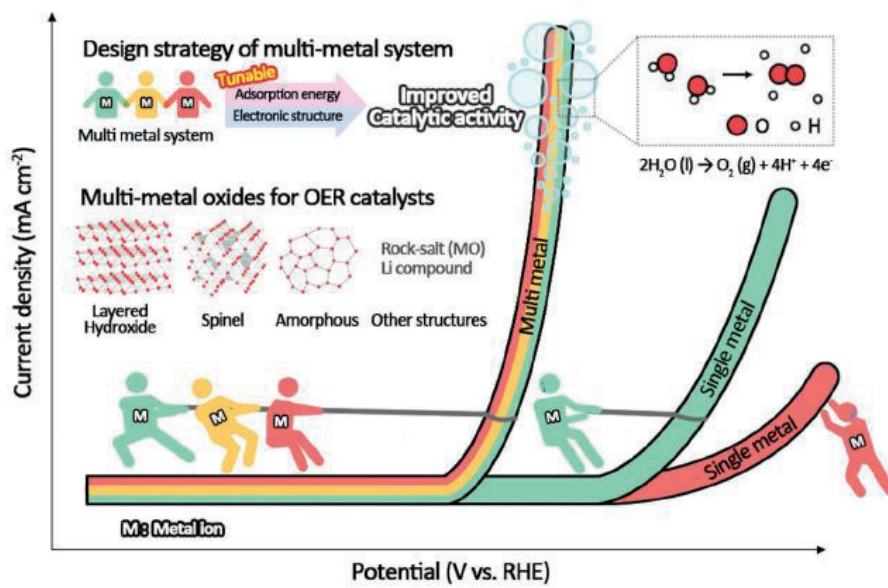
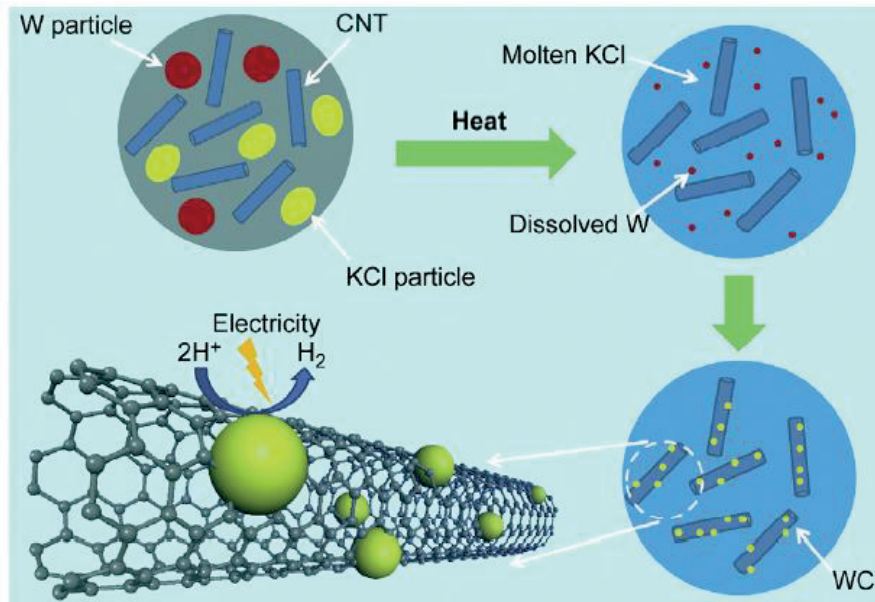
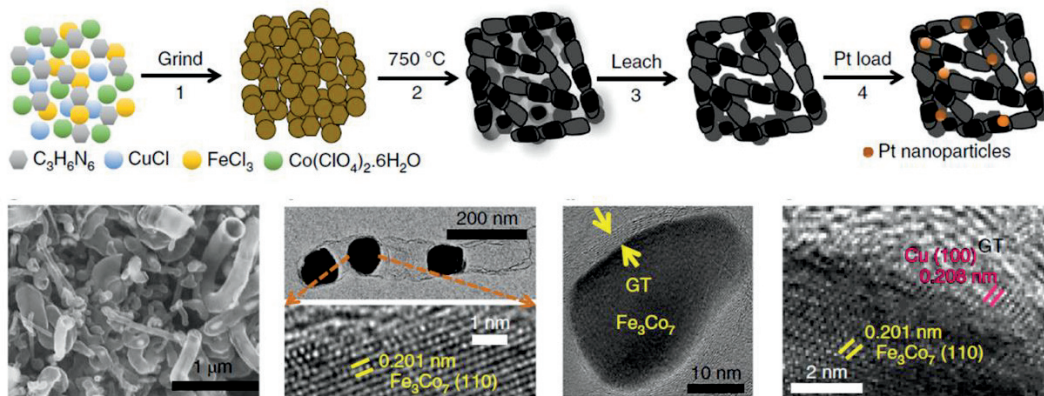


Figure 1.7 Strategies for the development of efficient multimetal catalyst for the OER[18].



(a)



(b)

Figure 1.8 Synthesis of nanocomposites as nano-catalyst for water electrolysis: (a) Nanocarbon supported tungsten carbide nano-catalysts[19], (b) Multicomponent nano-catalysts with ultralow Pt loading[20].

#### 1.4 열플라즈마 합성 기술

나노물질을 합성하는 기술로는 크게 3가지로 습식, 건식 및 기계적 방법으로 나뉠 수 있다. 이들 중 나노촉매를 합성하는데 많이 사용되는 공정으로 습식법을 많이 사용되고 있다[3,21]. 습식법은 화학반응을 이용하여 핵 생성시킨 후 원하는 크기까지 성장시켜 나노분말을 제조하는 방법이다. 화학 반응을 이용한 나노입자 합성은 화학반응에 수반되는 에너지만을 필요로 하기 때문에 적은 에너지 투입으로 합성이 가능하며 합성 반응속도가 빠르고 균일한 반응제어가 가능한 장점이 있다. 그러나 화학반응만을 이용한 합성공정으로 긴 공정 시간이 요구되고, 공정 중 많은 양의 폐액 발생과 여러 단계의 공정(세척 및 건조)이 필요로 한다는 단점이 있다.

반면에, 열플라즈마 합성 기술은 공정 시간이 짧고 분위기 조절이 용이하여 산화물, 질화물, 탄화물 및 붕화물 등을 합성할 수 있다. 그리고 열플라즈마는 플라즈마 중심 온도가 10,000 K 이상의 고온으로 원료물질 선정에 있어서 기상, 고상, 액상 등의 구분 없이 나노입자를 합성할 수 있고, 빠른 화학반응과 축방향 원료 주입으로 연속생산이 가능하다는 장점을 가지고 있다[22,23]. Figure 1.9은 플라즈마 화염내에서 원료물질이 나노입자로 합성되는 과정을 그림으로 나타낸 것이다. 고온의 플라즈마 영역에 들어간 원료물질은 빠르게 기화되어 증기 상태로 변하게 된다. 이 증기는 플라즈마 흐름을 따라 저온영역으로 이동하면서 과포화 상태가 되면서 핵 생성과 입자성장 과정을 통해 입자들이 생성된다. 합성된 입자들은 플라즈마의 빠른 쿨링속도(Quenching rate)로 인해 급냉되어 입자 성장을 막아 나노입자로 합성되게 한다[24].

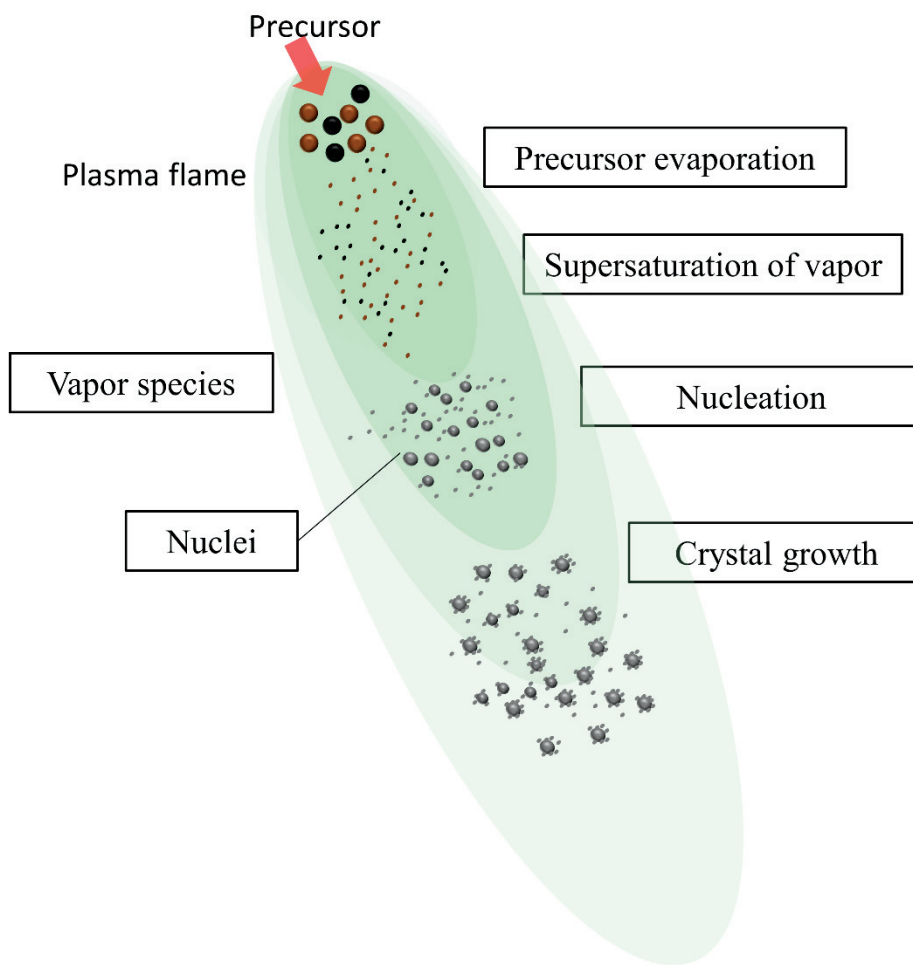


Figure 1.9 Schematic of the synthesis process for nanoparticles on thermal plasma flame.

Figure 1.10은 열플라즈마를 발생시키는 토치 형태에 따라 주요 특징을 보여주는 그림이다. 나노입자를 합성하는데 있어 사용되는 열플라즈마 종류를 Direct current (DC) 열플라즈마 토치와 radio-frequency (RF) 열플라즈마 토치로 나눌 수 있다. DC 토치는 음극(Cathode)과 양극(Anode)으로 전극이 로드(Rod)형 및 할로(Hollow)형으로 구분되며 전극의 배열에 따라 이송식(Transferred-type), 비이송식(Non-transferred-type)으로 구분된다. 이송식 DC 토치는 워크테이블을 전극으로 사용하기 때문에 비이송식보다 열 효율이 좋아 금속 폐기물을 처리하는 공정에 주로 사용되고[25], 할로형 토치 경우에는 난분해성 기체를 분해하는 공정에 활용된다[26]. 나노입자를 합성하는 공정에는 주로 비이송식 DC 열플라즈마 토치와 RF 열플라즈마 토치를 사용되고 있다. RF 토치의 경우 전극이 없다는 큰 장점을 가지고 있어 고순도의 나노입자를 합성할 수 있으며 플라즈마 볼륨이 DC 토치와 비교하여 크다는 장점을 가지고 있다. 그러나 큰 볼륨으로 인해 낮은 쿨링속도로 인해 입자의 성장 시간이 길어져 합성물의 입자 사이즈가 크고, 공정시 플라즈마 방전을 위해 많은 양의 방전기체가 사용된다. 반면에, DC 토치 경우 RF 토치와 비교하여 높은 전력 효율과 적은 양의 방전기체가 사용된다. 그리고 시스템 구성이 단순하고 운영 및 유지비용이 RF 열플라즈마 토치와 비교하여 경제적이다. 또한, 높은 온도와 빠른 쿨링속도를 발생시켜 원료물질의 기화 시키기 쉽고 합성물의 입자 사이즈가 더 작다는 장점을 가지고 있다.

그러나, 기존에 주로 사용되는 단일 DC 열플라즈마 토치의 단점으로 화염의 온도가 높아짐에 따라 점성도 함께 높아져 토치 노즐 옆에서 주입되는 원료물질들이 고온 영역으로 들어가지 못한다. 그래서 본 연구에서는 이러한 단점을 개선할 방안으로 삼중 DC 열플라즈마 시스템을 활용하였다. 본 시스템은 세개의 토치가 개별적으로 플라즈마 화염을 발생시키고, 발생된 화염을 한 지점으로 합쳐서 하



나의 큰 화염으로 만들어지도록 설계되었다. Figure 1.11은 삼중 DC 열플라즈마 시스템 전체 모습과 토치 부분만 촬영한 사진이다. 토치는 지면으로부터 45°로 기울어져 있고, 120° 간격으로 3개의 토치가 배열되어 있다. 그리고 3개의 플라즈마 화염이 합쳐지는 지점에 원료물질을 투입할 수 있도록 3개의 토치 중심에 원료물질이 투입되는 인젝터가 위치하도록 설계되었다[27-29].

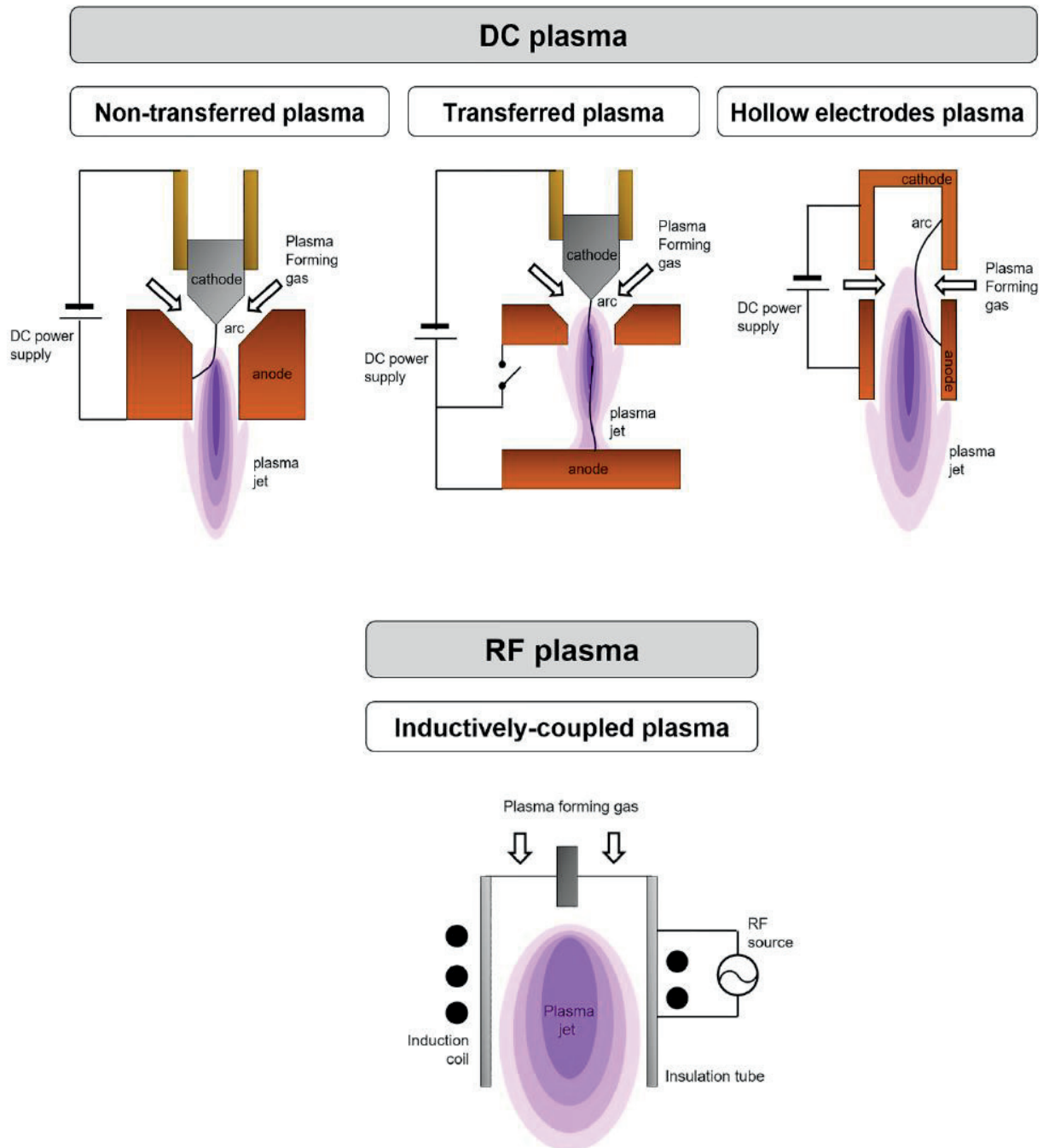


Figure 1.10 Illustration of various thermal plasma torches according to electrode type[30].



Figure 1.11 Photograph of triple DC thermal plasma system.

## 1.5 연구범위

본 연구는 삼중 DC 열플라즈마 시스템을 이용하여 물 전기분해 나노촉매를 합성하고 합성물에 대한 결정구조 및 입자 형태를 분석을 통해 합성 메커니즘을 도출하였다. 그리고 합성된 나노촉매를 이용하여 물 전기분해 촉매로써 성능 평가를 위한 전기화학적 특성을 분석하였다. 합성된 나노촉매로는 붕화 코발트 (Cobalt boride), 인화 코발트 (Cobalt phosphide) 나노입자 및 금속-CNT 나노복합재(Metal-CNT nanocomposite)를 합성하였다. 합성시 사용된 원료물질로는 CNT를 제외하고는 마이크로 사이즈의 금속(Co, Ni, Cu) 분말과 붕소(B)와 인(P) 분말을 이용하였다.

붕화 코발트 나노입자 합성하기 위해서 실험 변수로는 방전기체 혼합가스 종류 및 방전기체 유량 변화를 주었다. 플라즈마 방전기체로 사용되는 혼합가스 종류를 Ar-N<sub>2</sub>와 Ar-H<sub>2</sub>를 이용하였는데, 이는 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub> 사이에 열전도성에서 큰 차이를 보이기 때문에 플라즈마 특성 및 반응기 내부의 분위기가 달라지게 된다. 그리고 방전기체 유량 변화는 플라즈마의 화염 길이 및 퀘칭 속도에 영향을 끼친다. 위와 같은 운전 변수를 통해서 각 실험별로 합성된 붕화 코발트 나노입자의 특성을 분석하였고, 이를 통해서 붕화 코발트 나노입자의 합성 메커니즘을 도출하였다.

인화 코발트 나노입자 합성 실험의 경우에는 원료물질로 사용되는 Co 와 P 의 혼합비에 따라 합성되는 경향을 분석하였다. 플라즈마 운전 조건은 붕화 코발트 합성 조건보다 낮은 출력 조건에서 진행되었다. 그 이유는 원료물질로 들어간 P 의 기화점 550 K 으로 B(4,200 K)과 비교하여 큰 차이가 나기 때문에 불필요하게 높은 전력이 들어갈 필요가 없다고 판단하여 비교적 낮은 출력을

발생시키기 위해서  $N_2$  가스 비율을 감소시킨 조건에서 실험을 진행하였다. 포집 위치별로 합성된 분말의 특성을 분석하였고 이를 통해서 인화 코발트 나노입자의 합성 메커니즘을 도출하였다.

금속-CNT 나노복합재 합성 실험은 기존의 실험 방식과는 다르게 혼합된 원료물질을 사용하지 않고, 금속(Cu, Ni)과 CNT 가 각각 다른 위치에서 투입할 수 있도록 실험 조건을 변경하였다. 그 이유로는 기존의 방식으로 금속 분말과 CNT 가 혼합된 원료물질을 사용하여 위쪽에서 투입하게 되면 플라즈마의 고온 영역을 통과하면서 CNT 의 승화로 인하여 구조가 변하게 되는 문제점이 발생한다[31]. 본 연구에서는 CNT 의 손상 없이 구조적으로 유지되면서 CNT 표면에 금속 입자들이 붙어있는 형태의 나노복합재를 합성하는 것이다. 그래서 금속 분말은 기존의 방식대로 고온 영역을 활용하기 위해서 위쪽에서 투입되고 CNT 는 카운터 플로우 형태로 아래에서 위로 투입되는 방식으로 진행하였다. 실험 변수로는 CNT 와 함께 투입되는 카운터 가스 유량 변화에 따라 합성되는 특성을 분석하였다. 이를 통해 금속-CNT 나노복합재를 합성하는 최적의 조건을 확인하였다.

결과적으로 위 실험을 통해서 합성된 붕화 코발트, 인화 코발트 나노입자 및 금속-CNT 나노복합재를 물 전기분해 나노촉매로 활용 가능성을 확인하고자 전기화학적 특성 분석을 통해 타 촉매들과 비교하여 어느 수준의 성능을 보여주는 지를 확인하였다.

## II. 붕화 코발트 나노입자 합성

### 2.1 합성 실험 방법

붕화 코발트 나노입자를 합성하기 위한 열플라즈마 공정 실험 장치의 개략도를 Figure 2.1에 나타내었다. 열플라즈마 공정 실험 장치는 3개의 DC 파워 공급기, 3개의 DC 열플라즈마 토치, 반응기 챔버, 토치와 반응기 챔버를 냉각시켜주는 물 펌프, 플라즈마 방전기체를 공급하는 가스유량계와 전구체 물질을 주입시켜주는 분말 공급기로 구성되어 있다. 물로 냉각되고 있는 반응기 챔버는 이중관으로 되어있으며 7개의 반응기 영역으로 나뉘져 있다. 반응기 1에서 4 챔버는 높이가 120 cm이고 내부 직경은 7.5 cm로 되어있으며, 반응기 5에서 7 챔버는 높이가 140 cm, 내부 직경은 7.5 cm로 제작되었다. 본 시스템은 3개의 DC 열플라즈마 토치에서 발생하는 3개의 열플라즈마 화염을 반응기 중심 지점에서 합쳐지도록 설계하여 기존의 단일 DC 열플라즈마 토치보다 고온의 긴 화염을 발생시킬 수 있다.

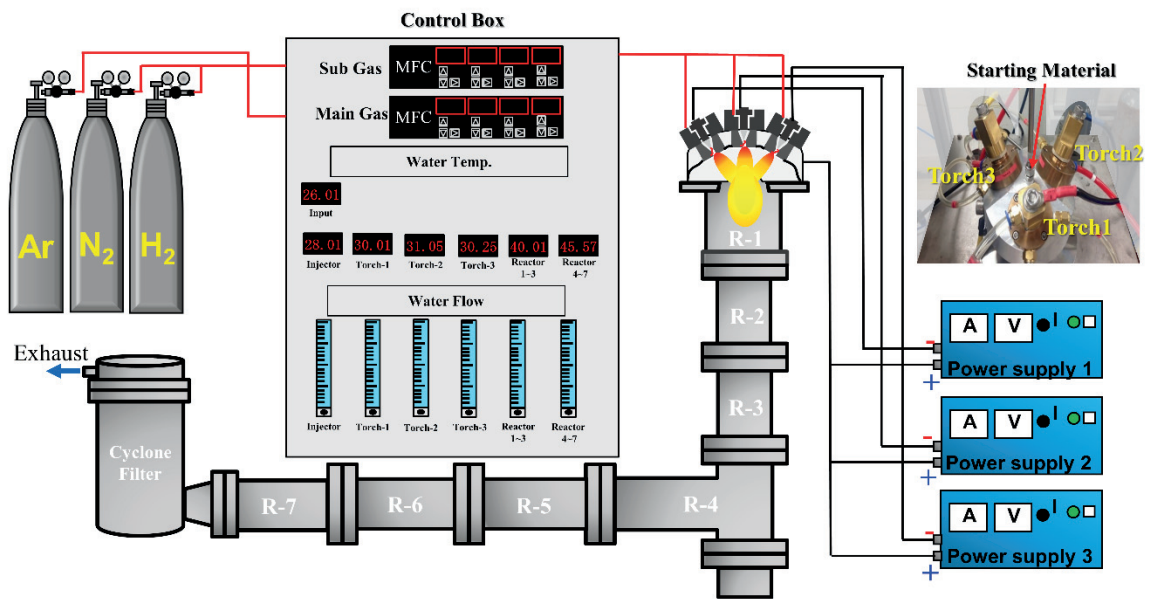


Figure 2.1 Schematic diagram for the synthetic process by triple DC thermal plasma jet system.

Table 2.1은 붕화 코발트 나노입자 합성 실험 조건에 대하여 작성하였다. 합성 실험에 사용된 원료 물질로는 금속 코발트 (Co) 분말 (1  $\mu\text{m}$ , Sigma Aldrich, USA)과 비정질의 붕소 (B) 분말 (1  $\mu\text{m}$ , Sigma Aldrich, USA)를 혼합하여 분말공급기를 통하여 Ar 가스와 함께 0.56 g/min으로 3개의 플라즈마 화염이 모이는 지점 위에서 투입된다. 분말의 혼합 몰비는 Co:B = 1:3 으로 하였는데 이는 B가 Co와 비교하여 낮은 증기 밀도를 갖는 경우 (ex. Co:B = 2:1, 1:1 mol%) 붕화 코발트가 합성되지 않는데 이는 Co와 B 사이의 포화 증기압의 큰 차이로 인해 붕화 코발트의 형성을 방해한다는 선행 연구 내용을 참고하여 결정하였다 [32]. Figure 2.2는 원료물질로 사용된 Co와 B에 대한 FE-SEM (Field emission scanning electron microscope, MIRA3, TESCAN, Czech Republic) 이미지로 원료물질들이  $\mu\text{m}$  수준의 사이즈를 갖으면서 불규칙한 형태를 하고 있는 것을 확인할 수 있다.

4,000 K이상의 높은 기화점을 갖는 붕소를 기화시키기 위해서 높은 열전도를 가지고 있는 질소( $\text{N}_2$ )와 수소( $\text{H}_2$ )가스를 알곤(Ar)와 혼합한 가스를 플라즈마 방전기체로 사용하였다. 이원자 분자 가스( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) 투입으로 인해 이들의 이온화 및 해리가 이루어지는 과정을 통해 전기 전하량이 증가하고 이로 인해 아크 전압을 상승시키고 이는 플라즈마의 온도를 높게 만든다. 특히, 해리된 질소 종들은 질화 반응을 일으키고 수소는 환원반응을 일으킨다. Exp.1과 2은 플라즈마 방전기체 혼합 가스 종류 변화에 따른 합성되는 나노입자의 특성을 분석하였다. 그리고 Exp.2~4에서는 플라즈마 방전기체 유량 변화 (28~16 L/min)를 통해서 따라 플라즈마의 입력전력 및 쿨링속도를 컨트롤하여 포집되는 위치별 합성된 입자의 특성을 분석하였다.

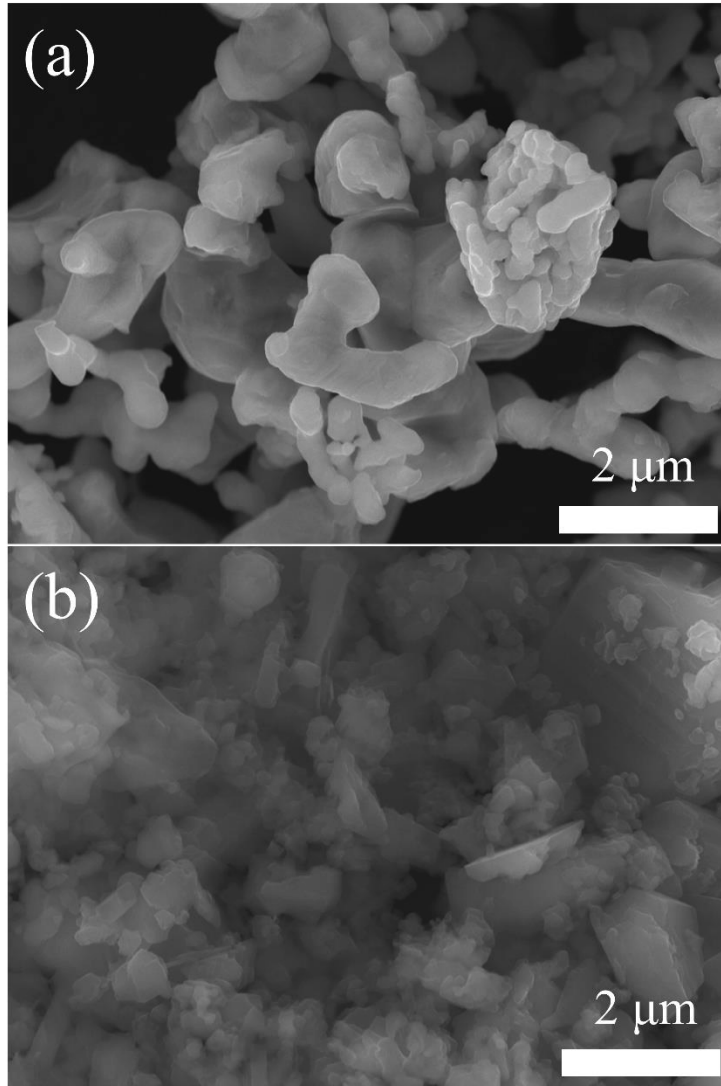
합성된 입자의 결정구조는 X-선 회절 분석기 (X-Ray Diffraction, XRD,



Empyrean, Malvern Panalytical Ltd, UK)에 의해 분석하였으며, 측정 조건은 CuK $\alpha$  (1.5406 Å), Scan speed는 0.011°/s, 2 $\theta$  범위는 10° ~ 90° 이다. 피크의 패턴은 JCPDS(Joint Committee of Power Diffraction)카드를 이용하였다. 입자의 형태 및 크기는 확인은 FE-SEM와 FE-TEM (Field emission transmission electron microscope, JEM-2100 F, JEOL, Japan)을 통해서 분석하였다. 합성된 입자의 사이즈 분포 분석은 FE-TEM 이미지에서 300개의 입자 카운트를 통하여 계산하였다. 그리고 고온에서 물질들의 화학반응을 분석하기 위해서 열역학 평형 계산 코드인 HSC chemistry (Ver. 9.1.1, Outotec Research Oy, Finland)를 이용하여 Gibbs free energy 및 화학 평형을 계산하였다.

**Table. 2.1** Experimental conditions for the synthesis of cobalt boride nanoparticles

Exp. No.	1	2	3	4	
Composition	1:3 molar ratio (Co:B, mixed powder)				
Starting material	Feeding rate				
	0.5 g/min				
	Flow rate of carrier gas				
	5 L/min Ar				
	Flow rate of plasma forming gas	14 L/min Ar 14 L/min N <sub>2</sub>	14 L/min Ar 14 L/min H <sub>2</sub>	11 L/min Ar 11 L/min H <sub>2</sub>	8 L/min Ar 8 L/min H <sub>2</sub>
Plasma discharge	Input power	28 kW	27 kW	24 kW	21 kW
	Reactor pressure	101.3 kPa			



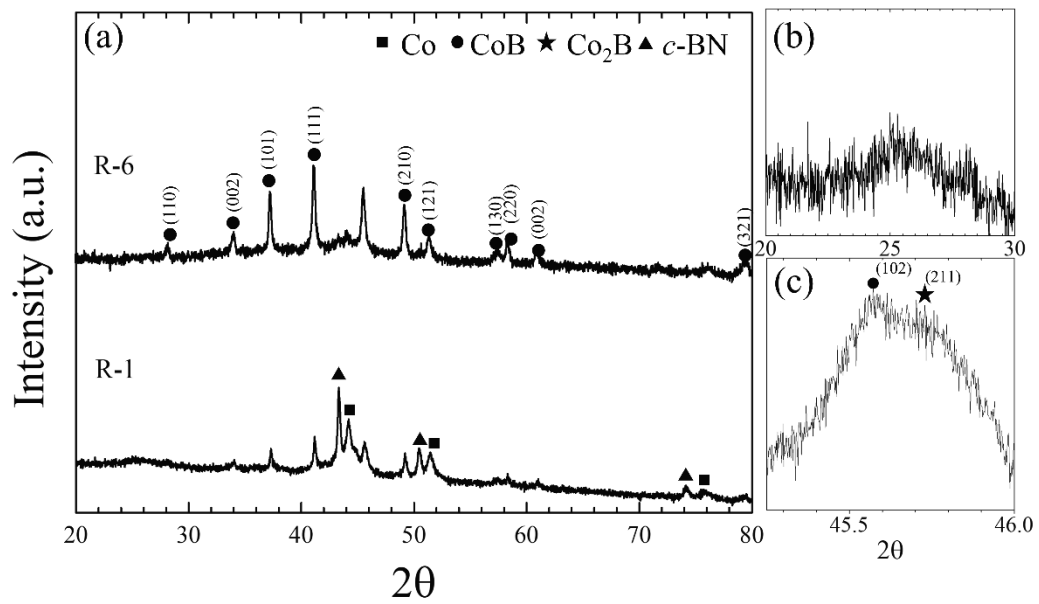
**Figure 2.2** FE-SEM images of starting materials before mixing; (a) cobalt and (b) boron powders.

## 2.2 나노물질 특성 분석

Figure 2.3은 Exp.1 조건에서 합성된 입자들의 포집 위치별 XRD 분석 그래프를 보여주고 있다. 합성된 입자의 XRD 그래프를 통해서 h-BN, c-BN, CoB, Co<sub>2</sub>B의 결정상이 있다는 것을 알 수 있다. R-1에서 c-BN 상이 가장 높은 결정성을 갖는 것을  $2\theta = 43.31^\circ, 50.43^\circ, 74.09^\circ$ 에서 관찰되었고, 이에 비해 CoB ( $2\theta = 37.32^\circ, 41.23^\circ, 45.68^\circ, 49.21^\circ$ )와 Co<sub>2</sub>B( $2\theta = 45.79^\circ$ )는 비교적 낮은 결정성을 갖고 있다는 것을 확인하였다. R-1에서는 원료물질로 넣어준 Co의 결정구조로 존재하였고, R-6에서는 존재하지 않았다. 이는 플라즈마 화염 중심부로 투입되지 못하고 화염 외부 영역을 통과하면서 충분한 열전달을 받지 못하여 기화되지 못해 존재하는 것으로 예측된다. 반면, R-6에서는 Co의 결정구조를 발견하지 못하였는데 이는 반응기 후단에서 포집된 분말들이 R-1에서 포집된 분말들 보다 충분한 열전달과 고온 영역에서의 긴 체류시간을 통해 합성된 분말이므로 결정성 또한 높은 것을 XRD 그래프를 통해서 확인할 수 있다. R-1에서는 c-BN 결정구조가 가장 높았지만 R-6에서는 CoB가 메인 결정구조로 확인되었다. Co<sub>2</sub>B 결정구조도 확인되었지만 CoB와 비교하여 낮은 결정성을 보여주었다. Co가 부족한 환경(Co:B = 1:3 mol%)에서는 보론 핵자가 풍부하기 때문에 Co<sub>2</sub>B 결합보다는 CoB 결합이 더 자발적으로 만들어지므로 CoB가 높은 결정성을 갖는 것이다[33].

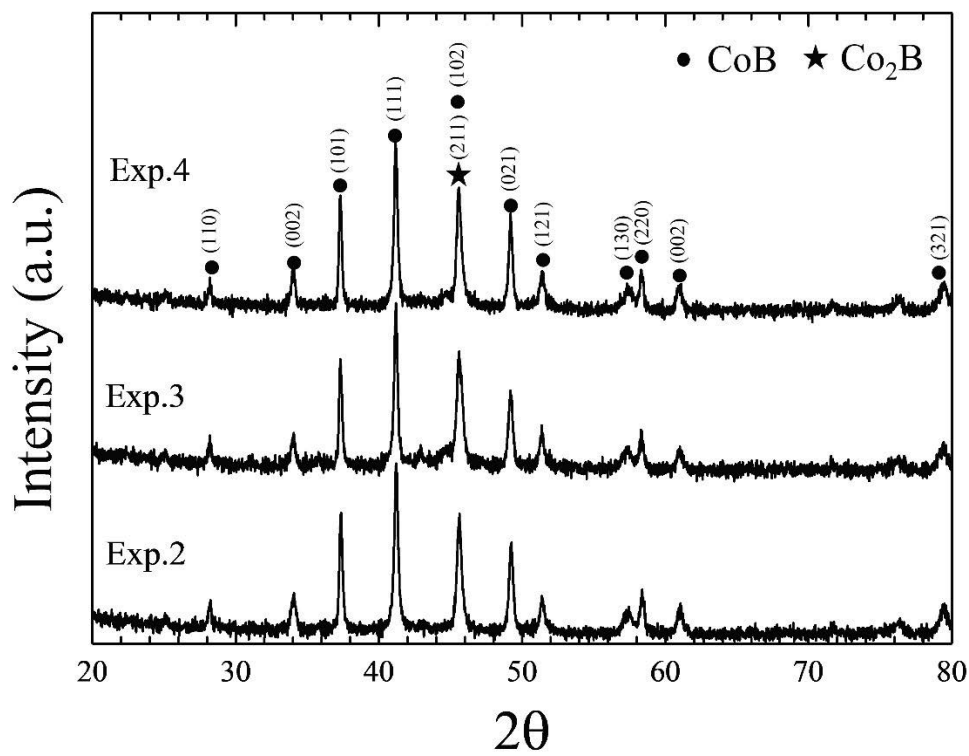
합성물에서 질화 붕소가 합성되었다는 것을 확인하였는데 이는 방전기체로 주입된 질소가 해리되면서 고온의 영역에서 붕소 증기와 반응하여 질화 붕소로 합성된 것이다. 질화 붕소를 합성하기 위해서는 반응성 기체로 암모니아 또는 수소를 넣어준다[34,35]. 그러나 본 시스템에서는 암모니아 같은 유독가스를 사용하

지 않아도 질화 붕소를 합성할 수 있다는 것을 확인하였다.



**Figure 2.3** XRD graphs of synthesized powder in Exp.1 according to the collected position;  
 (a) R-1 (lower graph) and R-6 (upper graph), (b) the enlarged graph between  $20^\circ$   
 and  $30^\circ$  in R-1, and (c) the enlarged graph between  $45^\circ$  and  $46^\circ$  in R-1.

방전기체로 들어가는 질소와 원료물질이 반응하여 질화 물질이 만들어지는 것을 막고 플라즈마의 입력 전력 및 퀘칭 속도 변화에 따라 합성물의 특성을 분석하고자 질소 대신 수소가 들어간 Ar-H<sub>2</sub> 혼합가스를 플라즈마 방전기체로 사용하였다. 플라즈마 방전기체를 각 토치별 최대 28 L/min에서 최소 16 L/min까지 변화하였다. Figure 2.4은 각 실험별 R-1에서 포집된 분말에 대하여 XRD 그래프를 나타낸 것이다. 본 실험에서는 이전 실험에서 관찰된 기화되지 못한 원료물질의 Co 상이 관찰되지 않았고, 높은 결정성을 보여주는 CoB 상과 비교적 낮은 Co<sub>2</sub>B 상이 존재하는 것으로 확인되었다. Ar-H<sub>2</sub> 플라즈마에서 합성된 붕화 코발트의 결정성이 Exp.1 조건과 비교해서 높은 결정성을 갖고 있다. 이는 수소가 질소보다 높은 열전도성을 갖고 있기 때문에 원료물질이 완벽하게 기화될 수 있었고, 동일한 가스유량에서 Ar-H<sub>2</sub> 플라즈마가 낮은 퀘칭속도를 발생 시키기 때문에 고온 영역에서 충분한 성장시간을 갖게 되어 합성물의 결정성이 향상되었다[29].



**Figure 2.4** XRD graphs of synthesized powders collected at R-1 in Exp. 2,3, and 4.

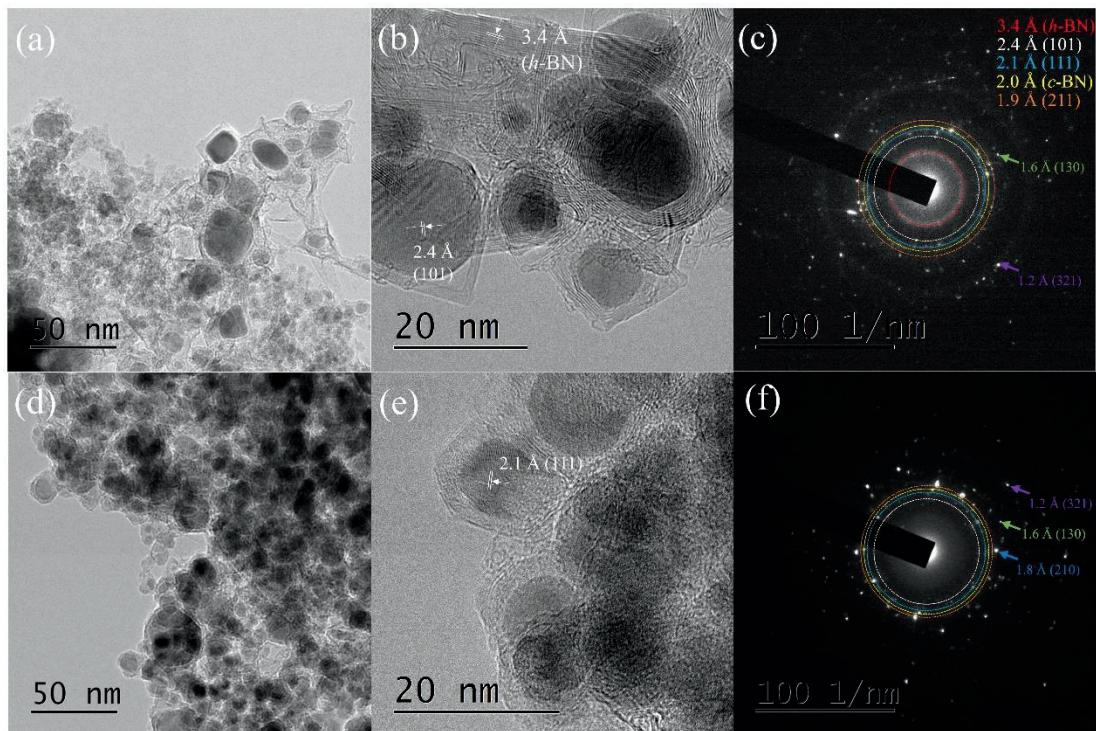


Figure 2.5는 Exp.1 조건에서 합성된 분말에 대하여 포집 위치별 FE-SEM 분석 이미지와 SAED 회절 패턴 이미지이다. Figure 2.5 (a~c)는 R-1에서는 포집된 분말에 대한 분석 이미지이며, Figure 2.5(d~f)는 R-6의 분석 이미지이다. 합성된 분말들은 구형의 입자를 가지면서 겹에는 케이지 같이 얇은 층의 레이어가 감싸고 있는 형태를 하고 있다는 것을 확인할 수 있다. Figure 2.5(b,e) FE-TEM 이미지에 격자 분석을 통해 구형의 입자가 CoB (2.4, 2.1 Å)이라는 것을 확인하였고, 입자를 감싸는 레이어 층은 h-BN (3.4 Å)이다. 붕화 코발트 나노입자를 감싸고 있는 h-BN 나노케이지는 평균 두께가 2.5 nm로 매우 얇은 형태로 되어있다. 그래서 Figure 2.3의 XRD 그래프에서 얇은 두께의 h-BN 레이어로 인해 낮은 결정성을 보여준 것이다. TEM-SAED 분석을 통해서도 합성된 분말들의 결정 구조가 R-1에서는 h-BN (3.4 Å), c-BN (2.0 Å), CoB (2.4, 2.1, 1.6, 1.2 Å), Co<sub>2</sub>B (1.9 Å) 그리고 R-6는 CoB (2.4, 2.1, 1.6, 1.2 Å), c-BN (2.0 Å), Co<sub>2</sub>B (1.9 Å)가 확인되었다.

질화 붕소 합성 다이어그램에서 c-BN 상은 고온 고압에서 안정한 상태를 가지면서 합성이 가능하다[36]. 그러나 상압 환경에서 DC 열플라즈마로 c-BN 합성이 가능하다[37]. 이는 액적 상태의 BN이 플라즈마의 빠른 쿨링속도 ( $10^6$  K/s)로 인해 4,000 K 이상의 온도에서 응축되면서 c-BN으로 합성되는 것으로 추측된다. FE-TEM 이미지를 보면 입자를 감싸는 h-BN 레이어의 결정성이 R-1이 R-6 보다 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 R-1이 플라즈마 화염과 가까운 위치에 있어 포집된 입자들은 합성된 후 반응기 벽면에 붙어 있으면서 플라즈마 화염에서 발생하는 강한 빛으로 인해 결정성이 향상된 것으로 생각된다.

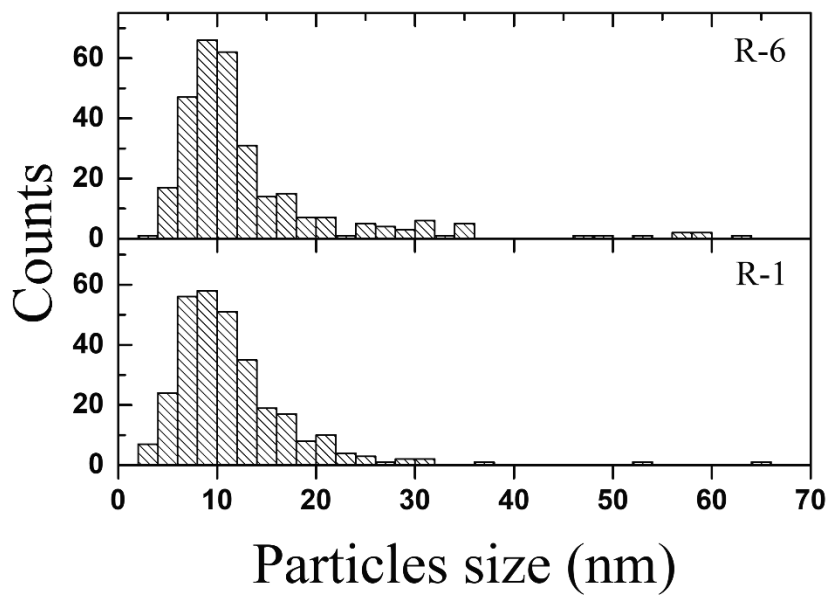
c-BN 나노입자와 h-BN 나노케이지는 플라즈마 방전기체로 들어간 질소가 해리되면서 보론 증기와 반응하여 합성되었다. 특히, 현재까지 DC 열플라즈마를

이용하여 h-BN 나노케이지를 합성시킨 연구는 없는 걸로 보고되고 있다. 일반적으로 단일 DC 열플라즈마 토치를 이용하여 질화 반응을 일으키는 것은 매우 어렵다. 그 이유는 질소의 7,000 K 이상의 해리 온도와 빠른 재결합 반응과 플라즈마의 고온과 빠른 속도에 의해 발생하는 높은 점성으로 인해 원료물질들이 고온 영역으로 침투하기가 어려워 해리된 질소와 반응하기가 쉽지 않다. 반면에 본 삼중 DC 토치 시스템은 3개의 플라즈마 화염이 합쳐지는 지점에 원료물질을 투입할 수 있다. 이는 원료물질의 기화를 향상시키고 해리된 질소 종들을 재결합하기 전에 바로 질화 반응 소스로 활용이 가능하다.



**Figure 2.5** FE-TEM images and SAED patterns of the synthesized powder according to the collected position in Exp.1; (a,b,c) R-1 and (d,e,f) R-6.

Figure 2.6은 Exp.1 조건에서 합성된 분말들의 사이즈 분포를 나타낸 그래프이다. 사이즈 분석은 HR-TEM 이미지에서 300개 입자의 사이즈를 측정하였다. 합성 분말의 형태 및 사이즈는 R-1와 R-6를 비교해서 매우 비슷한 경향을 갖는 것을 확인하였다. 합성된 입자의 평균 사이즈 (D50)가 포집 위치별로 각각 11.5 nm와 13.42 nm로 측정되었다. 일반적으로 현 시스템을 이용하여 나노입자를 합성하게 되면 반응기 후단에서 포집된 분말들이 결정성 및 입자 사이즈가 큰 경향을 보여주는데, 이는 플라즈마 화염과 가까운 위치에 있는 반응기 R-1의 분말은 비교적 빠른 쿨링 환경에서 합성된 분말로 입자 사이즈가 작다. 그러나 반응기 후단이 R-6에서 포집된 분말의 경우는 긴 플라즈마 화염을 따라 성장함으로써 비교적 긴 성장 시간을 갖게 되어 큰 입자 사이즈와 높은 결정성을 갖게 된다[29]. 본 실험 결과는 앞서 설명한 경우와는 다르게 포집 위치별 큰 차이점을 찾지 못했다. 이는 합성된 붕화 코발트 나노입자들이 순식간에 입자 표면을 h-BN 레이어가 감싸면서 캡슐화 되어 나노입자의 성장을 억제하는 역할을 한다. 그래서 포집 위치별 합성된 분말의 사이즈 및 형태가 비슷한 경향을 갖게 된 것으로 생각된다.



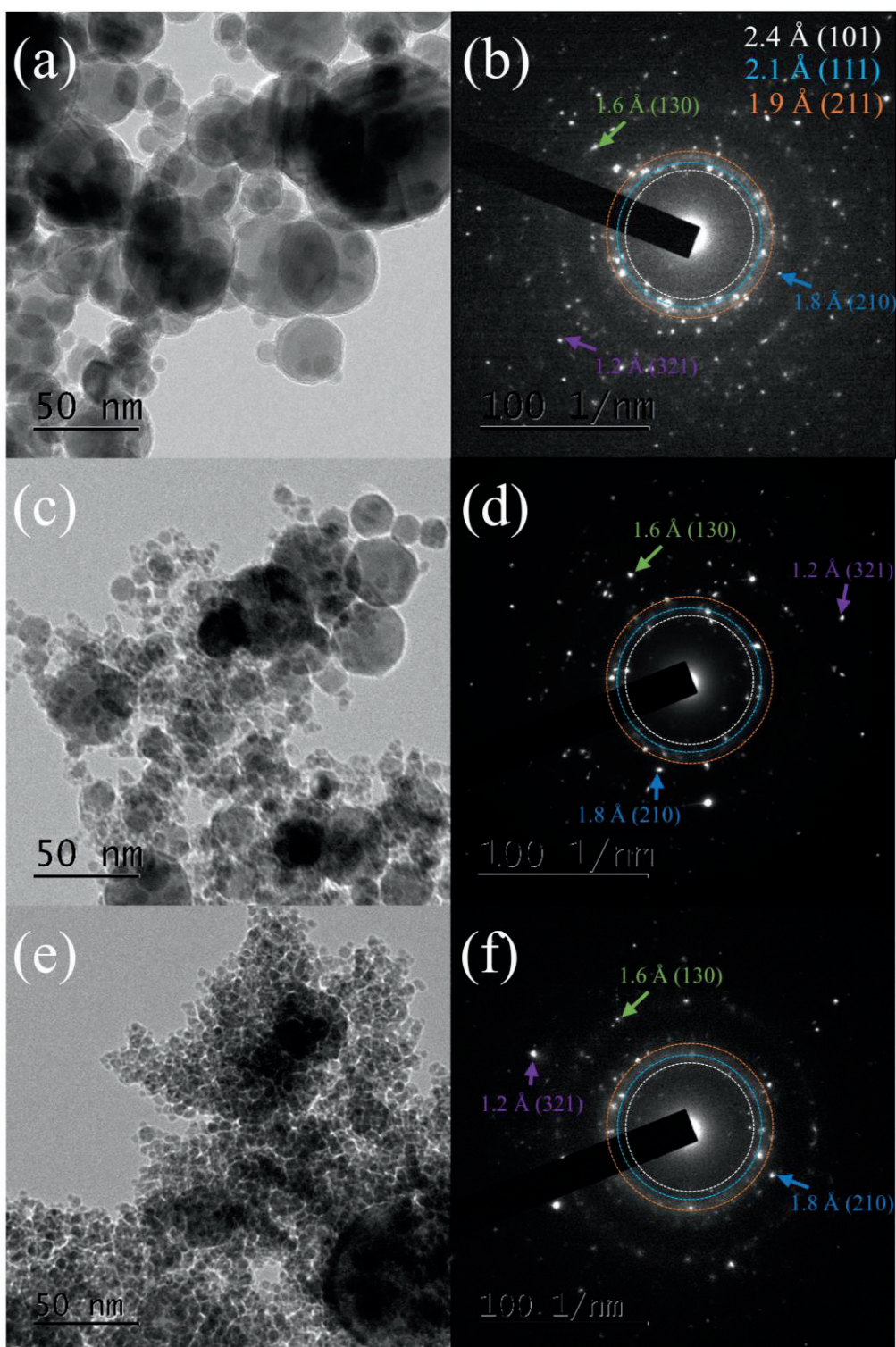
**Figure 2.6** Particles size distribution of synthesized h-BN nanocages collected at R-1 and R-6 in Exp.1.

Figure 2.7은 Exp.2~4에서 합성된 분말에 대한 FE-TEM 및 SAED 회절 패턴 분석 이미지를 나타내었다. 이전 실험에서 보여진 붕화 코발트 나노입자를 h-BN 레이어가 감싸고 있는 형태는 찾을 수가 없었고 구형의 입자만 관찰되었다. 합성 분말의 결정 구조는 이전 실험과 동일한 모습을 가지고 있는 것으로 확인되었다. 그리고 Exp.1과 Exp.2에서 합성된 분말의 평균 사이즈를 비교해보니 각각 11.5 nm와 20.9 nm로 Exp.2의 합성 분말이 큰 사이즈를 갖는 것으로 확인되었다. 이는 질소보다 높은 열전도성을 가지고 있는 수소를 방전기체로 주입됨으로써 투입된 원료 물질을 완전 기화시킬 수 있었을 것이다. 이로 인해 높은 증기 밀도로 핵자가 성장이 비교적 일찍 일어났을 것으로 예측된다. 그리고 입자 성장을 방해하는 h-BN 레이어가 없어 붕화 코발트 입자는 긴 성장 시간을 갖게 된다.

플라즈마 방전기체 유량 변화에 따라 합성되는 분말에 끼치는 영향을 분석하기 위해서 주입되는 전체 가스 유량을 22 L/min에서 16 L/min으로 감소시켰다. 알콘과 수소의 혼합비는 기존의 조건과 동일하게 1:1 Vol%로 유지하였다. 결과적으로 가스 유량에 따라 합성된 분말의 사이즈가 감소하는 것을 Figure 2.7에 FE-TEM 이미지로 확인할 수 있었다.

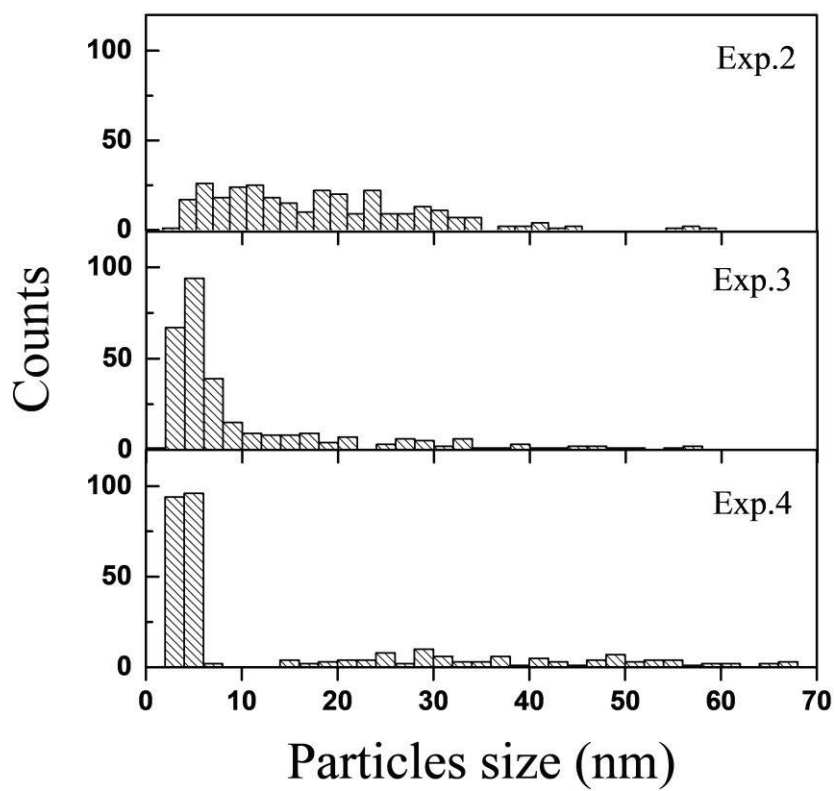
방전기체 유량 감소에 따라 합성된 분말의 사이즈 변화를 정확하게 분석하고자 HR-TEM 이미지를 통해서 300개의 입자를 측정하여 분석한 결과를 Figure 2.8에 나타내었다. 방전기체 유량 감소는 플라즈마 화염의 볼륨 및 입력 전력을 감소시킨다. 이러한 플라즈마의 변화로 인해 반응기 내부의 온도 분포가 변화하게 되고 이로 인해 합성된 분말의 사이즈 또한 작아지는 것으로 확인되었다. Exp.4의 입자 사이즈 분포를 보면 5~10 nm 사이에 좁은 구간에 입자들이 분포하는 것을 확인할 수 있다. 이는 방전기체 유량 감소로 인해 플라즈마 화염이 짧아 지

면서 고온의 온도 영역이 감소하게 되고 이는 입자의 성장을 방해하게 되어 비교적 작은 입자의 붕화 코발트를 합성하게 되었다.



**Figure 2.7** FE-TEM images and SAED patterns of synthesized powder at R-1 in (a,b) Exp.2, (c,d) Exp.3, and (e,f) Exp.4.



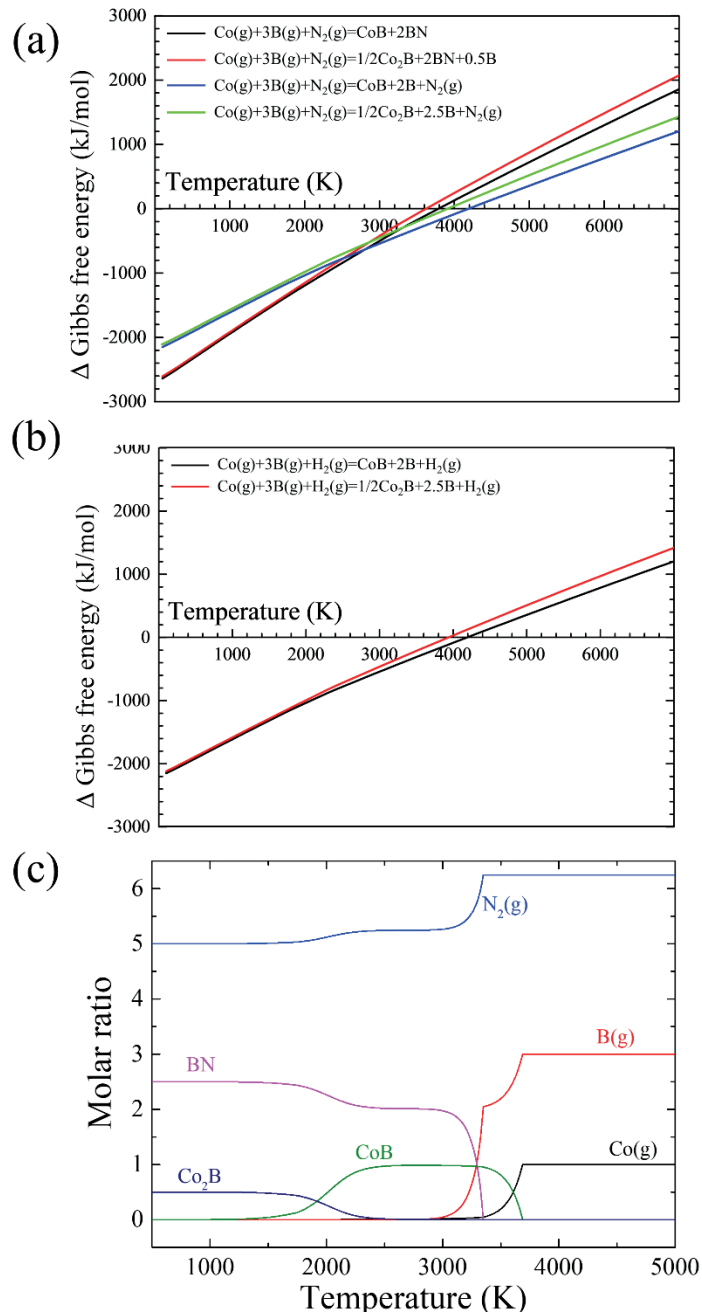


**Figure 2.8** Particle size distribution of synthesized cobalt boride nanoparticles at R-1 in Exp.2, 3, and 4.

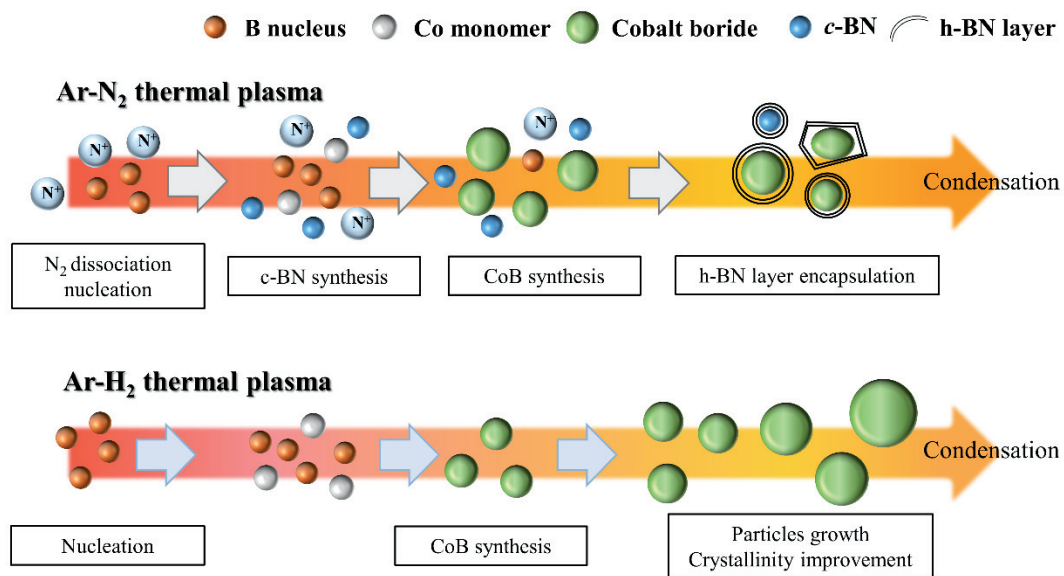
### 2.3 붕화 코발트 나노입자 합성 메커니즘

합성 공정을 이론적으로 이해하기 위해서 붕화 코발트와 질화 붕소의 화학반응에 대한 Gibbs free energy ( $\Delta G$ )를 방전기체 종류에 따라 계산하였고 결과를 Figure 2.9에 나타내었다. 전체 온도 범위에서 CoB에 대한  $\Delta G$ 가  $\text{Co}_2\text{B}$ 보다 낮은 값을 갖는 것을 확인할 수 있었다. Figure 2.9 (a) 그래프를 보면 파란선의 CoB가 4,200 K에서 먼저 합성이 이루어지고, 3,200 K 이후에  $\text{Co}_2\text{B}$ 가 합성된다는 것을 확인하였다. 그리고 3,000 K 보다 높은 온도에서는 질화 붕소와 비교해서 붕화 코발트 합성이 비교적 우세하다. 결과적으로 질화 붕소의 합성은 3,000 K이하부터 우세해지므로 이는 붕화 코발트가 먼저 합성되고 이후에 h-BN이 합성되면서 나노케이지 형태의 분말이 합성된다는 공정 메커니즘을 뒷받침해주는 결과이다.

붕화 코발트 나노입자와 h-BN 나노케이지가 합성되는 메커니즘을 Figure 2.10에 나타내었다. h-BN과 c-BN은 플라즈마 방전기체로 들어간 질소가 해리되어 붕소 증기와 반응하여 합성되었고, c-BN 및 붕속 코발트가 h-BN 보다 먼저 합성된다. 이후에 합성된 입자 표면에서 h-BN 레이어가 합성되면서 나노케이지 형태로 만들어 진다. 나노케이지가 만들어진 이후에는 입자의 성장을 못하게 만든다. 그러므로 전체 반응기 영역에서 포집된 분말의 사이즈가 대략 13 nm로 균일하게 분포하였다. Ar- $\text{H}_2$  플라즈마 경우에는 높은 결정성을 갖으면서 구형의 붕화 코발트 나노입자를 합성하였다. 합성되는 분말의 사이즈는 방전기체 유량 변화에 따라 조절이 가능했다. 방전기체 유량 감소는 플라즈마 화염의 볼륨을 감소시키고 이는 입자가 성장할 수 있는 고온 영역이 짧아지게 되어 합성되는 분말의 사이즈가 감소한다는 것을 확인하였다. 가장 낮은 가스 유량 조건인 Exp. 4에서 합성된 분말의 사이즈가 수 나노 수준 크기로 합성되었다.



**Figure 2.9** Thermodynamic equilibrium calculation for the chemical reaction of cobalt boride and boron nitride: (a) Gibbs free energy in Ar-N<sub>2</sub> plasma, (b) Gibbs free energy in Ar-H<sub>2</sub> plasma, (c) equilibrium composition in Ar-N<sub>2</sub> plasma (N<sub>2</sub>:B:Co = 6:1:3).



**Figure 2.10** Illustration for the synthetic processes of cobalt boride nanoparticles and h-BN nanocage encapsulation according to the plasma gas; Ar-N<sub>2</sub> (upper figure) and Ar-H<sub>2</sub> (lower figure) plasma forming gases.

### Ⅲ. 인화 코발트 나노입자 합성

#### 3.1 합성 실험 방법

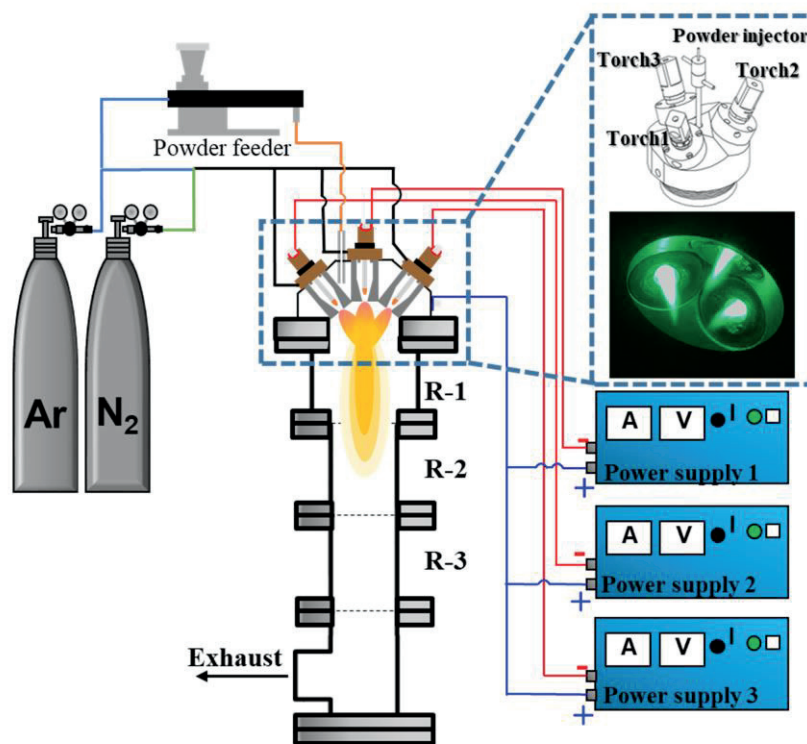
본 연구에서는 삼중 DC 열플라즈마 시스템을 이용하여 마이크로 사이즈의 코발트와 인 분말로 인화 코발트 나노입자를 합성하였다. Figure 3.1은 삼중 DC 열플라즈마 시스템의 개략도를 나타낸 것이다. 시스템 구성은 3개의 DC 파워 공급기, DC 토치, 원료물질을 투입시키는 분말 공급기, 반응기로 되어 있다. Figure 3.1 오른쪽에 삽입된 이미지 중 위에 이미지는 전체 시스템 중 토치 부분에 설계 도면이다. 토치 사이 각도는  $120^\circ$ 로 되어있고  $45^\circ$ 로 기울어져 있게 설계되었다. 그리고 아래의 삽입된 이미지는 방전기체로 알곤만 투입되었을 때 발생하는 플라즈마 화염을 촬영한 것이다. 촬영된 사진처럼 플라즈마 화염이 한 지점에서 합쳐지도록 설계되었고, 원료물질을 합쳐지는 지점에 투입할 수 있도록 분말 인젝터는 바로 위에 위치되어 있다. Ar-N<sub>2</sub>가 혼합된 방전기체를 이용하게 되면 3개의 플라즈마 화염이 합쳐지면서 대략 30 cm 정도되는 긴 화염을 만들 수 있다 [38].

인화 코발트 나노입자 합성 실험한 운전조건을 Table 3.1에 자세하게 정리하였다. 합성 실험에 사용된 원료 물질로는 금속 코발트 (Co) 분말 (1  $\mu\text{m}$ , Sigma Aldrich, USA)과 인 (P) 분말 (5  $\mu\text{m}$ , Sigma Aldrich, USA)를 혼합하여 분말공급기를 통하여 Ar 가스와 함께 1 g/min으로 넣어 주었다. 실험 조건 변수로는 원료 물질로 투입되는 분말의 혼합 몰비 변화로 하였다. 몰비 변화를 Co가 높은 조건과 반대로 인이 높은 조건으로 하여 총 4번의 몰비 변화에 따라 합성되는

분말의 결정구조 및 형태 변화를 분석하였다. 플라즈마 방전기체로는 알콘와 질소를 혼합하여 17 L/min으로 주입하였고 이에 따라 3개 DC 토치 전체의 입력 출력은 18 kW가 나왔다.

Figure 3.2는 원료물질로 사용된 Co와 P에 대한 FE-SEM 이미지로 원료물질들이  $\mu\text{m}$  수준의 사이즈를 갖으면서 불규칙한 형태를 하고 있는 것을 확인할 수 있다.

분말 혼합비에 따라 합성된 분말의 결정구조 및 형태 분석을 진행하였다. 결정구조 분석으로는 X-선 회절에 의해 분석하였다. FE-SEM과 FE-TEM (Talos F200X G2 (Thermo Fisher Scientific, US))를 이용하여 열플라즈마 공정에서 합성된 분말의 입자 크기, 형태, 결정구조 등을 관찰하고 FE-TEM에 장착된 EDS 분석을 통하여 합성된 분말 내 화학 종 분포를 정밀 관찰하였다. 합성된 입자의 사이즈 분포 분석은 FE-TEM 이미지에서 300개의 입자 카운트를 통하여 계산하였다.

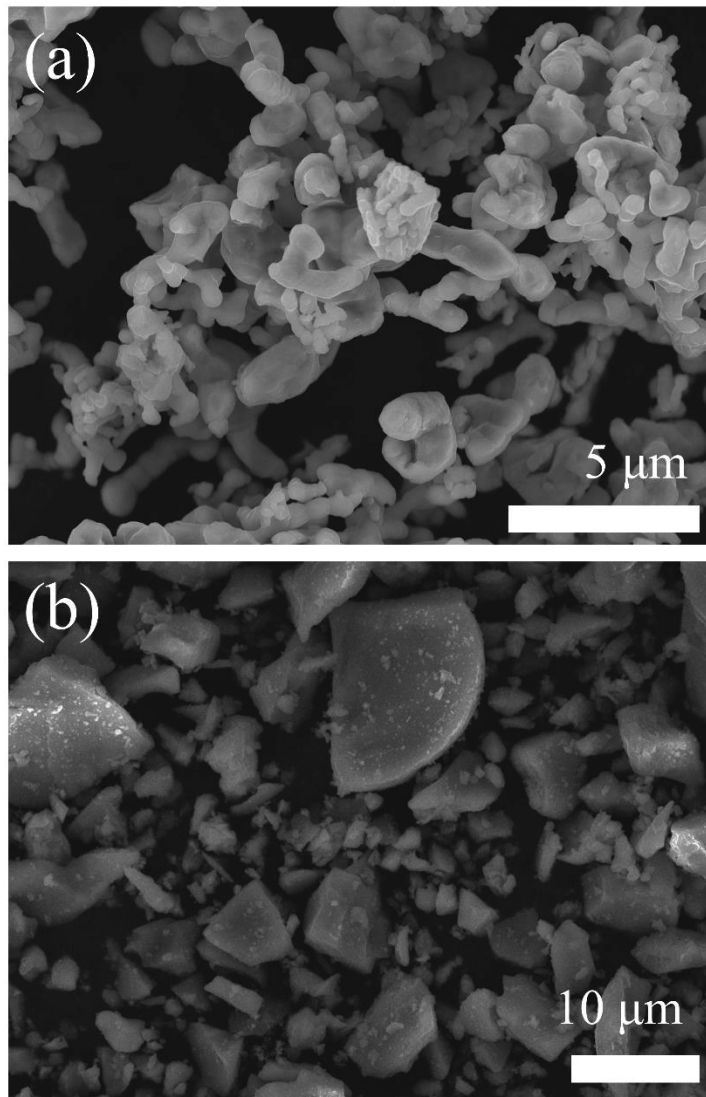


**Figure 3.1** Schematic diagram of triple DC thermal plasma jet system for the synthesis of cobalt phosphide nanoparticles.

**Table 3.1** Experimental conditions for the synthesis of cobalt phosphide nanoparticles.

Exp. No.	1	2	3	4	
Starting material	Composition (Co:P, mixed powder)	1:1 mol%	2:1 mol%	3:1 mol%	1:2 mol%
	Feeding rate	1 g/min			
	Flow rate of carrier gas	5 L/min Ar			
Plasma discharge	Flow rate of plasma forming gas	10 L/min Ar and 7 L/min N <sub>2</sub>			
	Input power	18 kW			
	Reactor pressure	101.3 kPa			





**Figure 3.2** FE-SEM images of starting materials before mixing; (a) cobalt and (b) phosphorus powders.

### 3.2 나노물질 특성 분석

Figure 3.3은 원료 물질의 혼합비에 따라 합성된 분말의 XRD 그래프를 보여주고 있다. 모든 조건에서 원료 물질로 들어간 Co와 P의 피크는 존재하지 않았다. 이는 삼중 DC 열플라즈마 시스템에 투입된 원료 물질들이 충분한 열전달을 통해 모두 기화되어 인화 코발트 나노입자가 합성되어졌다고 예측할 수 있다. 합성된 분말의 결정구조는 혼합비에 따라 변화하는 것을 XRD 분석을 통해 확인할 수 있었다. Co와 P이 동일한 혼합비(Co:P = 1:1 mol%)로 존재할 경우에는 CoP ( $2\theta = 31.59^\circ, 35.32^\circ, 36.32^\circ, 46.23^\circ, 48.12^\circ$ )와 Co<sub>2</sub>P( $2\theta = 40.77^\circ, 43.36^\circ, 44.13^\circ$ ) 결정구조를 가지면서 비슷한 결정성을 가진 분말이 합성되어진다는 것을 알 수 있다. Co의 몰비가 높은 조건(Co:P = 2:1 mol%, 3:1 mol%)에서는 CoP 피크는 존재하지 않고 Co<sub>2</sub>P 피크만 존재하는 것으로 확인되었다. 반면에 Co의 몰비가 낮은 조건인 Co:P = 1:2 mol%에서는 CoP의 피크만 존재하고 Co<sub>2</sub>P 피크는 관찰되지 않았다. 이는 Co-P phase diagram을 통해서도 Co 몰비가 높은 경우에는 Co<sub>2</sub>P가 우세하게 합성되고, 반대로 낮은 경우에는 CoP가 우세하게 합성된다[39]. 본 실험을 통해서 단순히 원료 물질의 혼합비 변화만으로도 연구자가 원하는 결정구조를 얻을 수 있고, 추가적인 후처리 공정이 필요 없이 인화 코발트를 합성할 수 있다. 그리고 합성물의 입자 사이즈도 방전기체 유량 변화로 컨트롤이 가능할 것으로 판단된다.

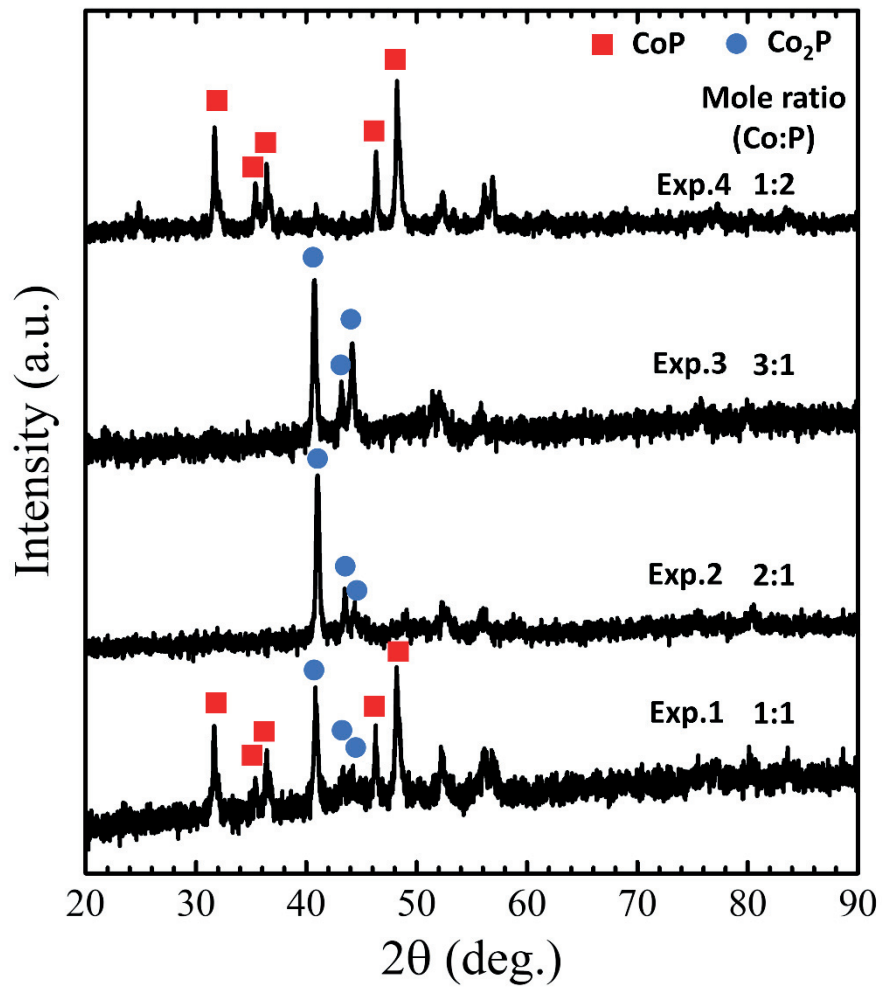
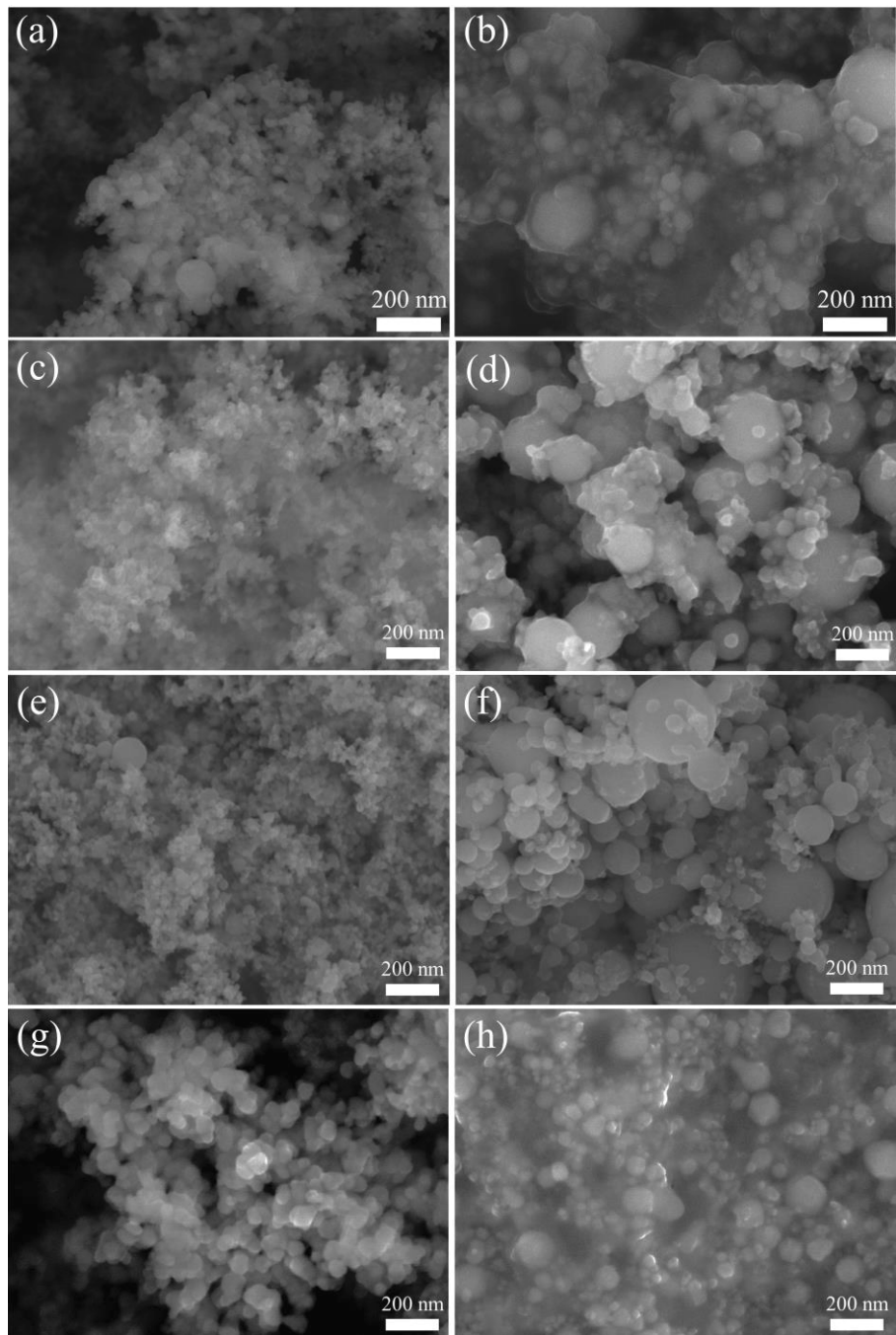


Figure 3.3 XRD graphs of synthesized powders collected at R-1 in Exp. 1, 2, 3, and 4.

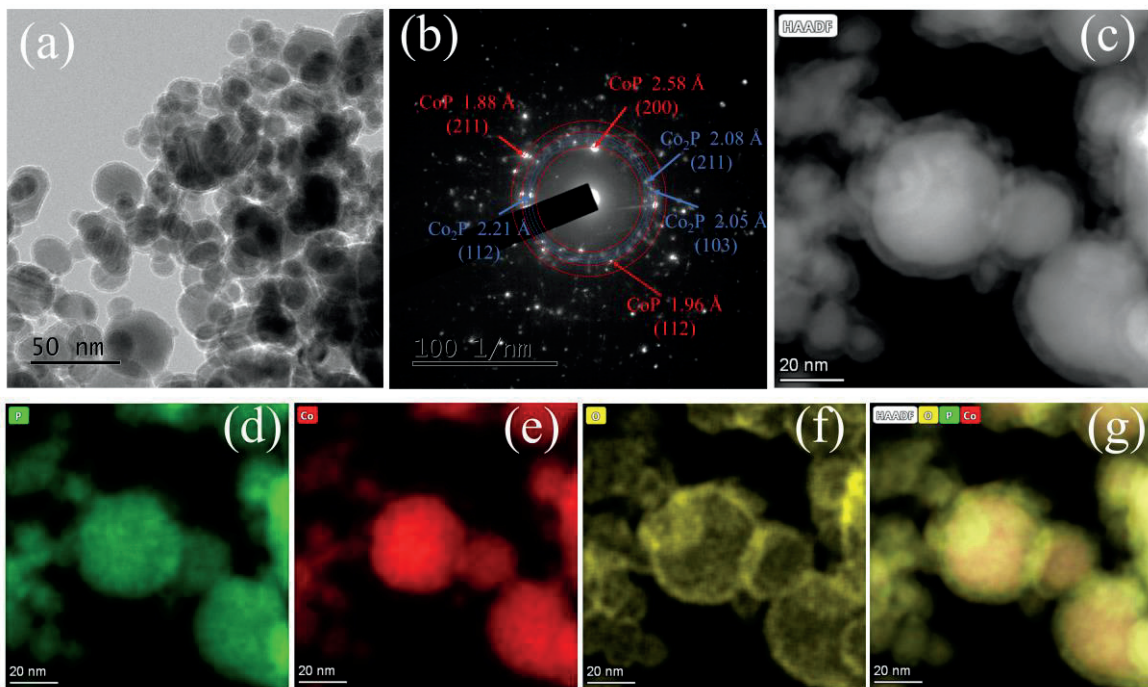
Figure 3.4는 Co와 P의 혼합 몰비 변화에 따라 합성된 분말을 FE-SEM 분석한 이미지들을 보여주고 있다. 합성된 분말의 형태를 보면 전반적으로 구형의 형태를 하고 있는 모습을 확인할 수 있다. 그리고 원료 물질로 보여지는 분말들은 관찰되지 않았다. Figure 3.4(a, c, e, g)는 각 조건 별 R-1에서 포집된 분말을 FE-SEM 분석한 이미지 있다. 반면 Figure 3.4(b, d, f, h)의 경우는 각 조건 별 R-3에서 포집된 분말에 대하여 FE-SEM 분석한 결과를 보여주고 있다. 같은 실험 조건에서 합성된 분말이라도 포집 되는 위치 별로 합성된 분말들의 형태가 다른 모습을 하고 있다. R-1에서 포집된 분말의 사이즈는 대략 100 nm이하에 수준으로 보인다. 반면에 R-3에서 포집된 분말은 약 200 nm 수준으로 사이즈가 증가한 모습을 확인할 수 있었다. 그리고 인화 코발트 나노입자들이 투명한 물체 안에 박혀있는 형태가 R-1에서는 존재하지 않았고 R-3 분말에만 존재하였다. Figure 3.4(b, d, f) 이미지를 보면 나노입자들이 들어가 있는 형태의 분말들이 원료물질 혼합 몰비에서 Co가 높아질수록 일반적인 구형의 입자만 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 반대로 인 몰비가 높아졌을 때 입자가 들어가 있는 형태의 분말들이 관찰되었다. 이를 통해서 인 안에 인화 코발트 나노입자들이 들어가 있는 걸로 판단된다. 인보다 기화점이 높은 Co가 먼저 핵자를 성장하게 된다. Co 핵자가 성장하면서 인 증기와 반응하여 인화 코발트가 합성되게 되고 이후에 Co와 반응하지 못하고 남은 인이 플라즈마의 빠른 쿨링 속도로 인해 구형의 입자로 합성되는지 않고 덩어리 형태로 합성되면서 인화 코발트 나노입자를 감싸는 형태로 합성된다. FE-SEM 분석을 통해서 혼합 몰비에 따라 반응기 후단에서 합성되는 분말의 형태가 달라지는 모습을 통해 R-1에는 일반적인 인화 코발트 나노입자들이 합성되었고, 후단에서는 원료물질 몰비에 따라 합성되는 형태가 달라진다는 것을 확인할 수 있다. 그리고 인 몰비가 Co랑 같거나 높을 경우에는 인화

코발트 나노입자들이 인 분말에 들어가 있는 형태의 나노복합재가 합성된다는 것을 확인하였다.



**Figure 3.4** FE-SEM images of synthesized cobalt phosphide nanoparticles according to the collected position in R-1 and R-3; (a, b) Exp.1, (c, d) Exp.2, (e, f) Exp.3, and (g, h) Exp.4.

수십 나노 스케일의 고배율에서 결정 구조 및 입자 형태를 분석하고자 FE-TEM 및 EDS를 이용하였다. Figure 3.5는 Exp.1 R-1에서 포집된 분말에 대한 FE-TEM 및 EDS Mapping 분석 이미지들을 보여주고 있다. Figure 3.5(a) 이미지를 보면 합성된 분말이 구형의 형태를 하면서 입자 사이즈는 50 nm이하의 수준을 하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 입자들을 SAED 회절 패턴 분석을 통해 어떠한 결정구조를 가지고 있는 분석한 결과를 Figure 3.5(b)에 나타내었다. 회절 패턴에서도 XRD 그래프 데이터와 일치하는 CoP (2.58 Å, 1.96 Å, 1.88 Å) 와 Co<sub>2</sub>P (2.21 Å, 2.08 Å, 2.05 Å) 두 피크가 존재한다는 것을 확인하였다. 이를 통해서 구형의 입자들은 인화 코발트 나노입자며 이들은 CoP와 Co<sub>2</sub>P가 혼합되어 있다. Figure 3.5(c~g)와 같이 TEM-EDS의 Mapping 분석을 통해서 단일 입자에 대한 화학 종 분석을 하였다. Figure 3.5(c) 이미지를 보면 구형의 입자가 있고 이를 투명한 막이 감싸고 있는 모습을 볼 수 있다. 이 부분에 대하여 Mapping 분석을 해보니 Co, P, O의 화학 종으로 구성되어 있는 것으로 확인되었다. 입자는 Co와 P로 구성되어 있고 이를 감싸고 있는 것은 O인 걸로 분석되었다. Mapping 측정 이미지를 통해서 입자를 감싸고 있는 투명한 막은 산화층이라고 판단되며 이들은 인화 코발트 나노입자가 합성된 직후 공기중에 노출됨으로써 입자 표면에 얇은 산화막이 만들어진 것으로 추측된다.

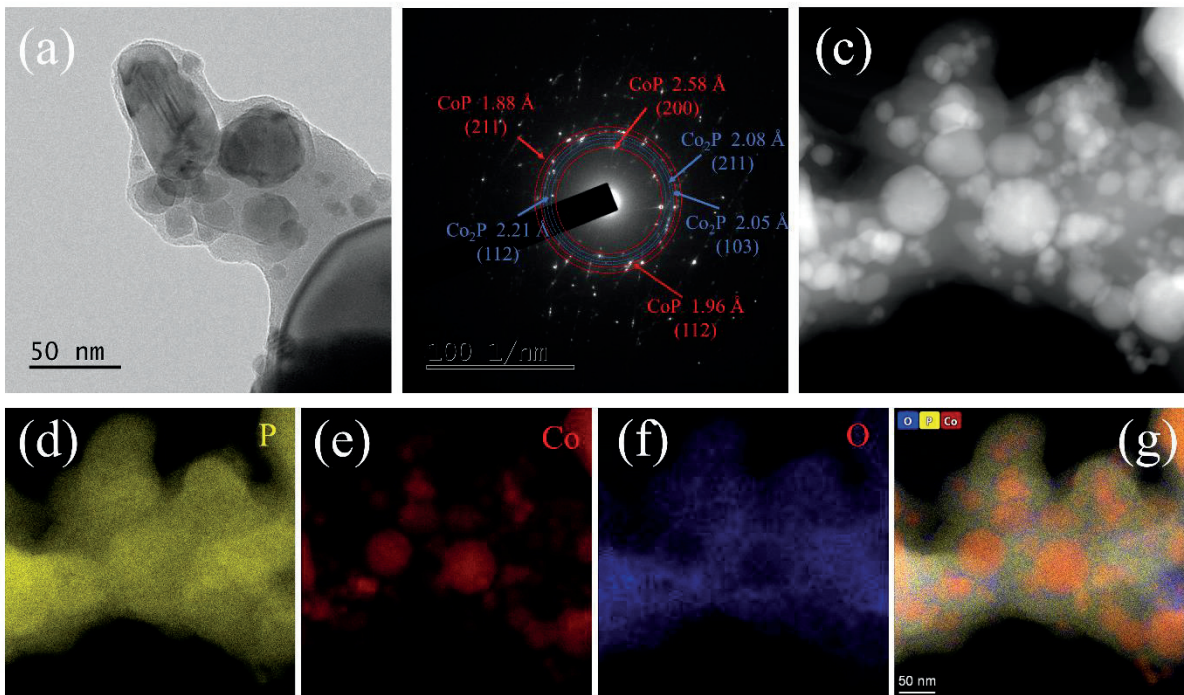


**Figure 3.5** FE-TEM analysis of synthesized cobalt phosphide nanoparticles from R-1 on Exp.1;

(a) FE-TEM, (b) SAED, and (c~g) EDS elemental maps.



Figure 3.6은 R-3에서 포집된 분말에 대하여 분석한 결과로 FE-TEM를 이용하여 정밀 분석을 하였다. Figure 3.6(a)에서 볼 수 있듯이 앞 써 보여준 FE-SEM 이미지와 동일하게 수십 나노 사이즈의 입자들이 물체 안에 박혀 있는 모습으로 합성되었다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 형태는 R-1에서 포집된 분말에서는 존재하지 않았다. SAED 패턴에서는 R-1과 동일하게 CoP와 Co<sub>2</sub>P 패턴을 가지고 있는 것을 확인하였다. 합성된 분말의 구성 화학종을 분석하기 위해 TEM-EDS 측정을 진행하였다. Figure 3.6(d~g)는 합성된 분말을 고배율에서 EDS Mapping 분석 결과를 보여주는 이미지이다. 구성 화학종으로는 P, Co, O로 되어있고 구형의 입자들은 인화 코발트라고 추측이 가능하다. 그리고 이들을 감싸고 있는 물질이 P이라는 것을 알 수 있다. 여기서 분석된 O는 합성된 분말들이 공기중에 노출되면서 입자 표면에서 산소와 반응하여 얇은 산화막이 형성된 것으로 예상된다.



**Figure 3.6** FE-TEM analysis of synthesized cobalt phosphide nanoparticles from R-3 on Exp.1;

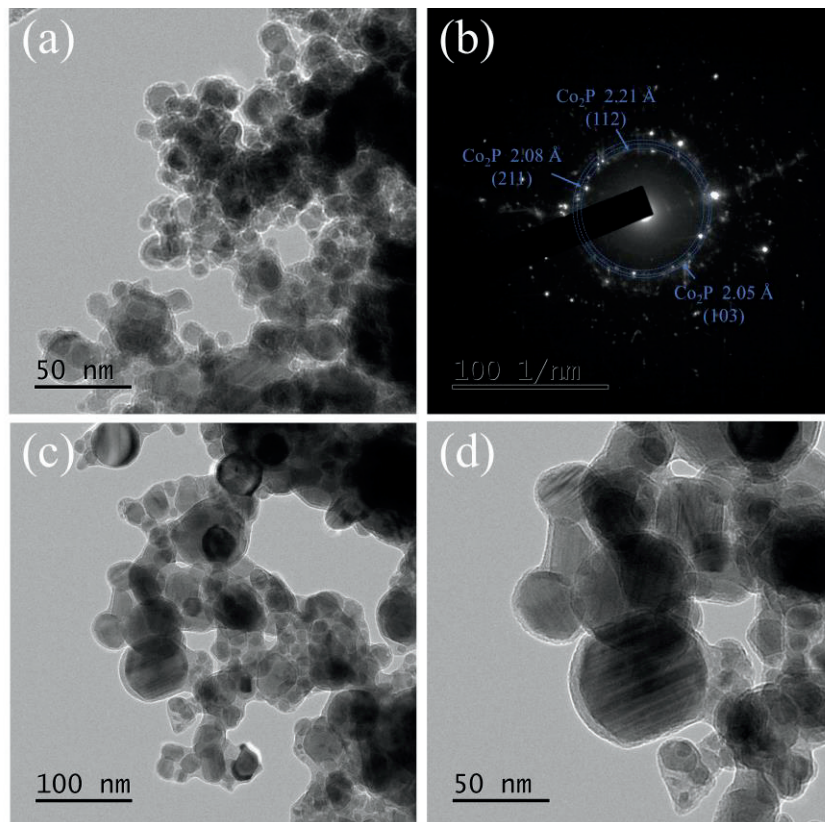
(a) FE-TEM, (b) SAED, and (c~g) EDS elemental maps.

원료 물질의 혼합이 Co의 몰비가 높은 경우와 반대로 P가 높은 조건의 실험에서 합성된 분말을 FE-TEM 및 SAED 분석한 이미지를 Figure 3.7~3.9에 나타내었다. Co와 P의 몰비가 2:1인 조건에서 합성된 분말을 분석한 Figure 3.7(a)를 보면 R-1에 포집된 분말에서는 이전 실험과 동일하게 구형의 입자들이 합성된 모습을 확인할 수 있다. 그리고 Figure 3.7(b) SAED 패턴 분석에서는  $\text{Co}_2\text{P}$  (2.21 Å, 2.08 Å, 2.05 Å) 피크만 존재하고 CoP 피크는 측정되지 않았고, 이 결과는 XRD 분석 결과와 일치하였다. Figure 3.7(c~d)는 R-3에서 포집된 분말을 분석한 이미지이다. Exp.1 실험과 동일하게 R-3에서 P에 인화 코발트가 들어가 있는 형태를 하고 있는 모습을 확인할 수 있었다. Co와 P의 혼합 몰비가 2:1인 경우에도 기화된 P가 Co 핵자와 반응하지 못하고 남은 P가 존재한다는 것을 알 수 있다.

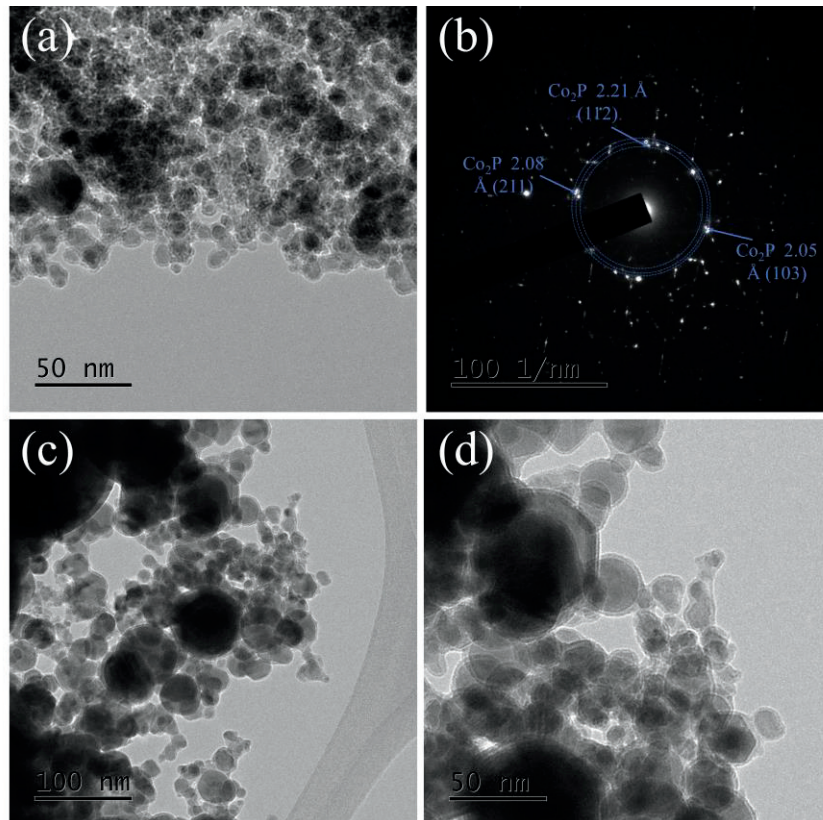
Figure 3.8은 Co와 P의 몰비가 3:1 조건에서 합성된 분말을 FE-TEM과 SAED를 분석한 결과이다. 이번 실험도 이전 실험들과 동일하게 R-1에서는 구형의 입자들이 합성된 모습을 확인할 수 있었다. Figure 3.8(b) SAED 분석에서도  $\text{Co}_2\text{P}$  피크만 존재하는 것을 확인하였고 이 또한 XRD 데이터와 일치하였다. 반면에 R-3에서 포집된 분말의 형태는 이전 실험과는 다르게 P에 인화 코발트 나노입자들이 들어가 있는 형태가 가진 일반적인 구형의 단일 입자가 합성되었다는 것을 Figure 3.8(c,d)에서 확인할 수 있다. Exp.3 실험 결과를 통해서 Co와 반응하지 못한 P가 존재하지 않고  $\text{Co}_2\text{P}$ 로 합성하기 위해서는 Co가 P보다 몰비로 3배 이상의 조건이 필요하다.

앞서 분석된 분말의 합성조건은 동일한 플라즈마 공정에서 원료물질 혼합 몰비가 Co와 P가 1:1로 같거나 2:1 및 3:1로 Co가 높은 조건에서 합성 실험을 진행하였다. Figure 3.9은 Co와 P의 몰비가 1:2로 P의 몰비가 높은 조건에서 합성된

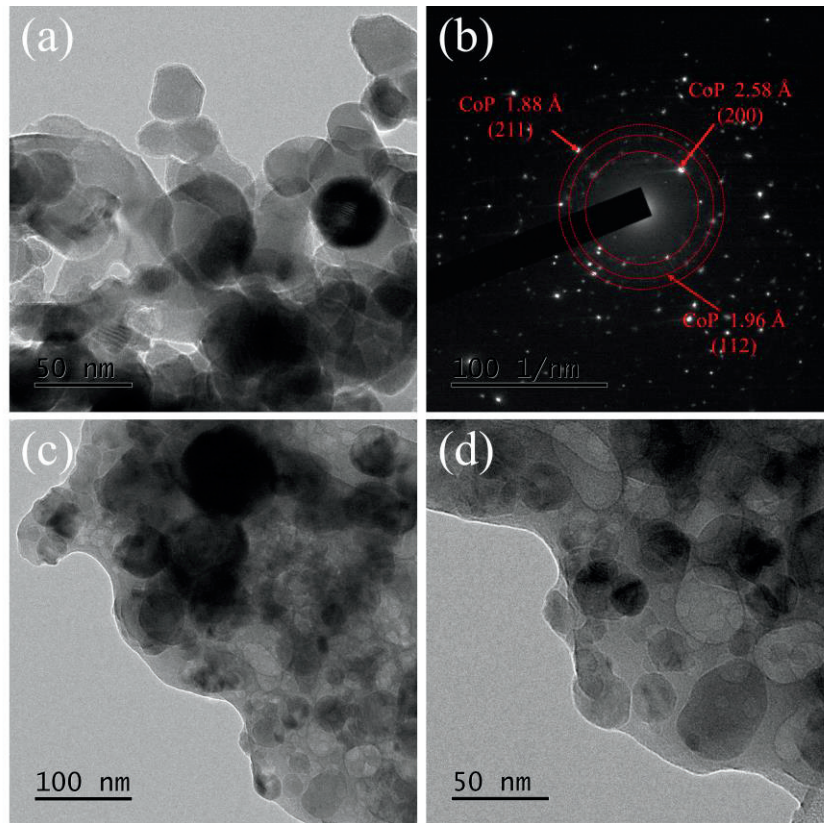
분말을 FE-TEM 및 SAED 분석한 이미지를 보여주고 있다. R-1에서 포집된 분말의 형태가 이전 실험들과 비교해서 비슷한 형태를 가지고 있는 것을 Figure 3.9(a)에서 확인할 수 있다. 그러나 SAED 회절 패턴에서는  $\text{Co}_2\text{P}$  피크 패턴이 관찰되지 않고 CoP 피크만 존재하였다. 이는 XRD 분석 결과와 일치하는 결과로 P의 몰비가 높아지면  $\text{Co}_2\text{P}$ 의 합성 보다는 CoP의 합성이 우세하다는 것을 보여주는 것이다.



**Figure 3.7** FE-TEM images and SAED patterns of synthesized cobalt phosphide nanoparticles from Exp.2; (a,b) R-1 and (c,d) R-3.



**Figure 3.8** FE-TEM images and SAED patterns of synthesized cobalt phosphide nanoparticles from Exp.3; (a,b) R-1 and (c,d) R-3.

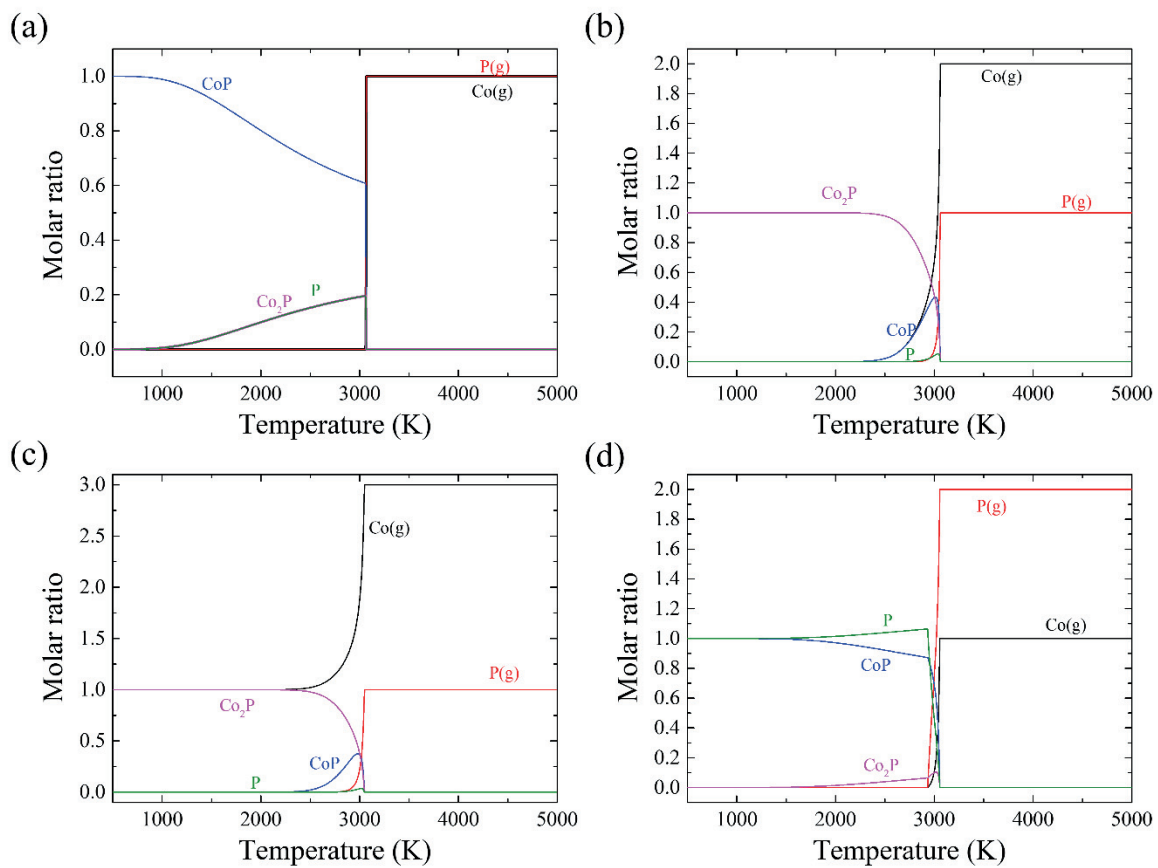


**Figure 3.9** FE-TEM images and SAED patterns of synthesized cobalt phosphide nanoparticles from Exp.4; (a,b) R-1 and (c,d) R-3.

### 3.3 인화 코발트 나노입자 합성 메커니즘

원료 물질의 혼합 몰비 조건변화에 따른 합성되는 인화 코발트 나노입자의 특성을 분석하였다. Figure 9.10은 인화 코발트의 합성 메커니즘을 분석하기 위해서 Gibbs free energy와 화학 평형을 계산한 결과를 나타낸 것이다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 인화 코발트가 전체 온도 범위에서  $\Delta G$ 가 P보다 낮은 값을 확인할 수 있었다. Figure 9.10 (a) 그래프를 보면 빨간색의 CoP가 3,200 K에서 먼저 합성이 이루어지고, 2,800 K 이후에 P가 합성된다는 것을 확인하였다. Figure 3.11은 인화 코발트 나노입자가 합성되는 메커니즘을 보여주는 그림이다. 합성 메커니즘은 Co의 몰비가 높을 때 경우와 반대로 P의 몰비가 높을 경우로 나뉘 볼 수 있다. 왼쪽 이미지처럼 Co 몰비가 P 보다 높은 경우에는 Co-P 반응에서  $\text{Co}_2\text{P}$ 상이 우세하게 합성되어진다. Co의 기화점이 P와 비교해서 많은 차이가 나기 때문에 다량의 Co가 들어간 조건에서는 P와 반응하기 이전에 Co 서로 반응이 이루어지고 이후에 P와 반응하여  $\text{Co}_2\text{P}$ 로 합성된다. 반대로 혼합 몰비로 P가 높은 경우에는 Co의 낮은 증기압으로 인해 Co끼리 반응하기 보다는 P 증기와 반응하여 CoP가 된다. 그리고 P의 몰비가 높아 Co와 반응하지 못한 P는 인화 코발트 나노입자 표면에서 성장하게 된다. 최종적으로 P가 인화 코발트 나노입자를 감싸고 있는 형태로 합성되게 된다. 본 실험을 통해서 여러 단계의 공정이 필요한 습식법과 비교해서 플라즈마 공정을 활용하게 되면 단일 공정과정으로 인화 코발트 나노입자를 합성할 수 있다. 그리고 연구자가 원하는 결정구조를 선택적으로 합성할 수 있다는 장점이 있다.





**Figure 3.10** Thermodynamic equilibrium calculation composition for cobalt and phosphorus mixed in different Co:P molar ratio: (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1, and (d) 1:2.

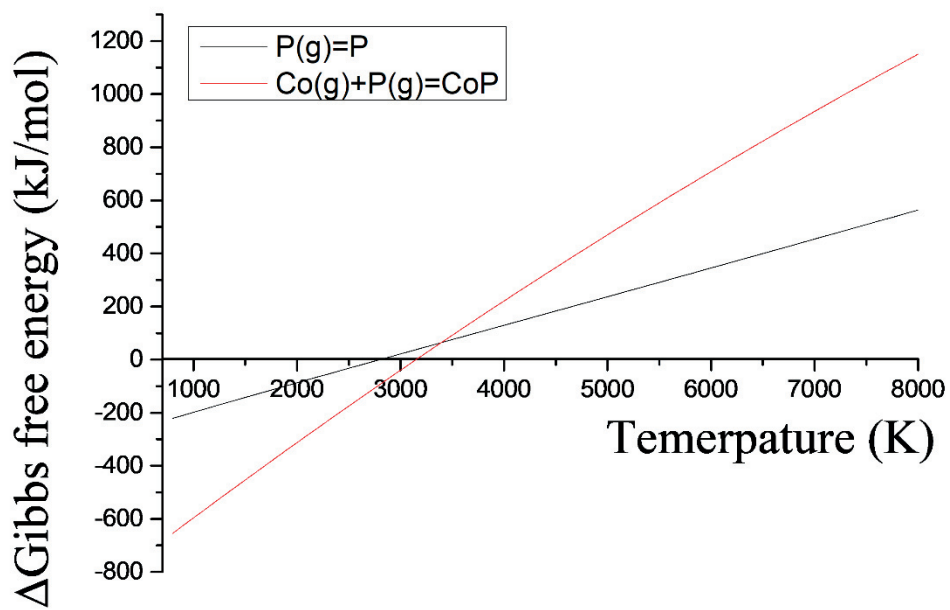
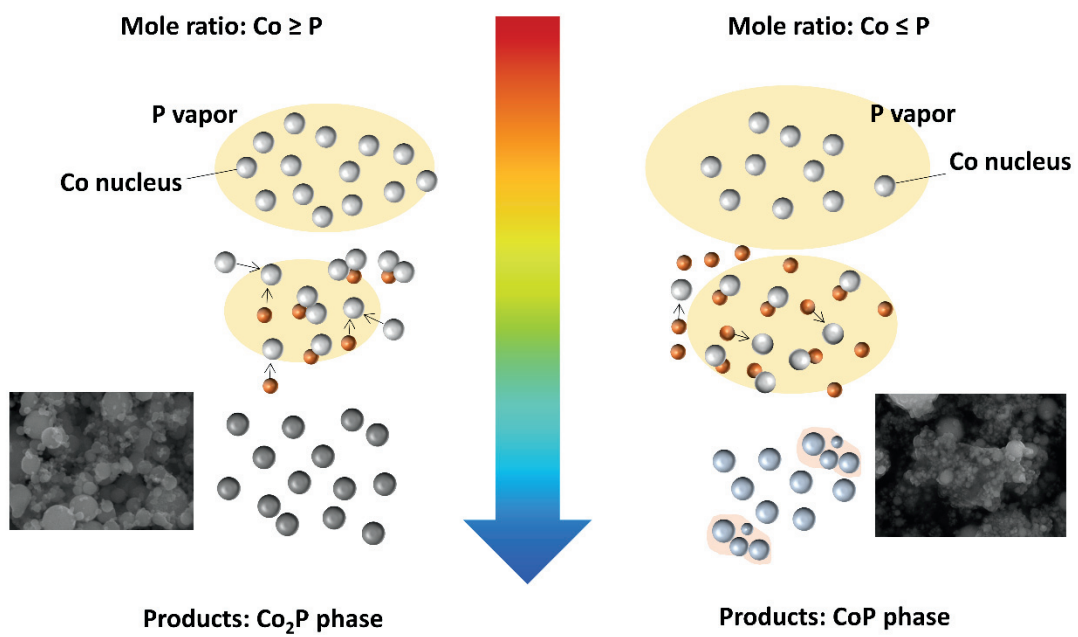


Figure 3.11 Thermodynamic equilibrium calculation for Gibbs free energy of cobalt phosphide.



**Figure 3.12** Illustration for the synthetic processes of cobalt phosphide nanoparticles according to the mixed molar ratio of starting material.

## IV. 금속-CNT 나노복합재 합성

### 4.1 합성 실험 및 전산 해석 방법

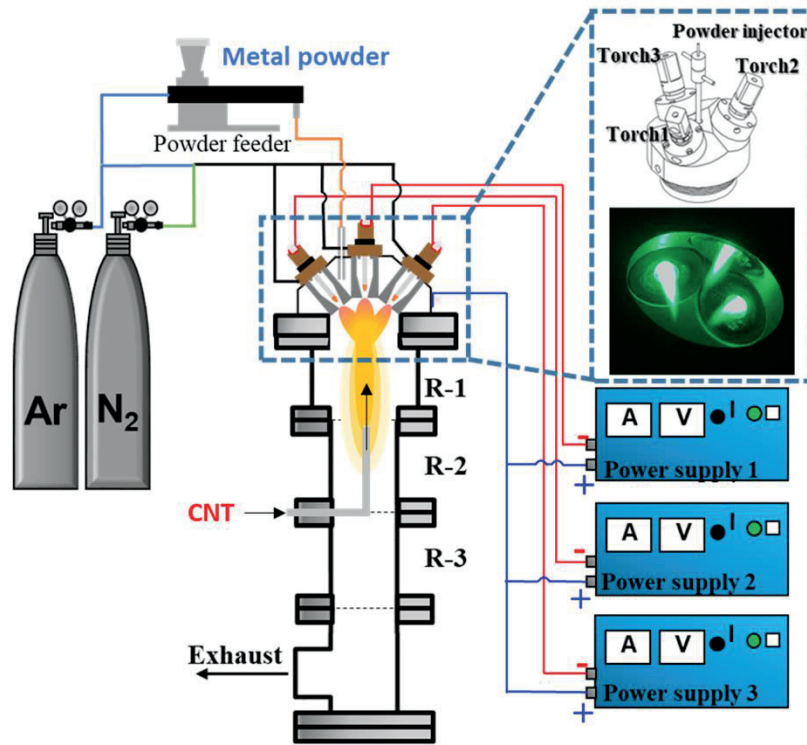
#### 4.1.1 합성 실험 방법

이번 장에서는 탄소나노튜브 (Carbon nanotube, CNT) 표면에서 금속 입자들이 붙어 있는 형태의 나노복합재를 삼중 DC 열플라즈마 시스템을 이용하여 합성하는 연구를 하였다. Figure 4.1은 실험에 사용된 시스템의 개략도를 나타낸 것이다. 본 시스템은 3개의 DC 토치와 토치 각각에 전력을 공급하기 위한 3개의 DC 전력공급기, 이중관으로 되어 냉각수가 흐르는 반응기 챔버와 분말을 투입시키는 분말공급기가 있다. 이 시스템에는 분말 공급을 금속과 CNT를 나눠서 투입시킨다. 일반적으로 나노입자를 합성시에는 2종의 분말을 혼합하여 한 곳에서 투입을 시키지만 본 실험의 경우에는 선행 연구를 통해서 금속과 CNT를 혼합하여 넣을 시 CNT가 고온의 플라즈마에 노출되면서 일부 CNT가 승화되면서 CNT 형태로 존재하지 못한다는 것을 확인하였다[28]. 그래서 본 실험에서는 CNT의 손상을 방지하기 위해서 카운터 플로우 형식으로 아래서 위로 Ar 가스와 함께 투입시켰다.

Table 4.1와 4.2는 금속-CNT 나노복합재를 합성하는 플라즈마 공정 운전조건이 정리된 표이다. 합성 실험에 사용된 원료 물질로는 금속 니켈(Ni) 분말 (1  $\mu\text{m}$ , Sigma Aldrich, USA), 구리(Cu) 분말 (1  $\mu\text{m}$ , Sigma Aldrich, USA)와 탄소나노튜브 (CNT) (D: 5~20 nm, L: ~10  $\mu\text{m}$ , Carbon Nano-material Technology, Korea)를 사용하고, 이들에 대한 FE-SEM 이미지를 Figure 4.2에 나타내었다. 모든 실험

험 조건에서 금속과 CNT가 투입되는 총 양은 10 g기준으로 몰비를 금속:CNT=2:1로 하였고, 운전변수로는 CNT가 투입되는 카운터 플로우 유량을 10 L/min, 27 L/min, 50 L/min로 변경하여 실험을 진행하였다. 플라즈마 방전기 체로는 알곤와 질소를 혼합하여 12 L/min으로 주입하였고 이에 따라 DC 토치 전체 입력 출력은 21 kW가 나왔다.

CNT가 주입되는 카운터 플로우 유량 변화에 따라 합성된 분말의 결정구조 및 형태 분석을 진행하였다. 결정구조 분석으로는 X-선 회절 분석기에 의해 분석하였다. FE-SEM과 FE-TEM를 이용하여 열플라즈마 공정에서 합성된 나노복합재의 크기, 형태 및 결정구조를 분석하였다. 그리고 FM-TEM에 장착된 EDS 분석을 통하여 합성된 분말 내 화학 종 분포를 정밀 관찰하였다.



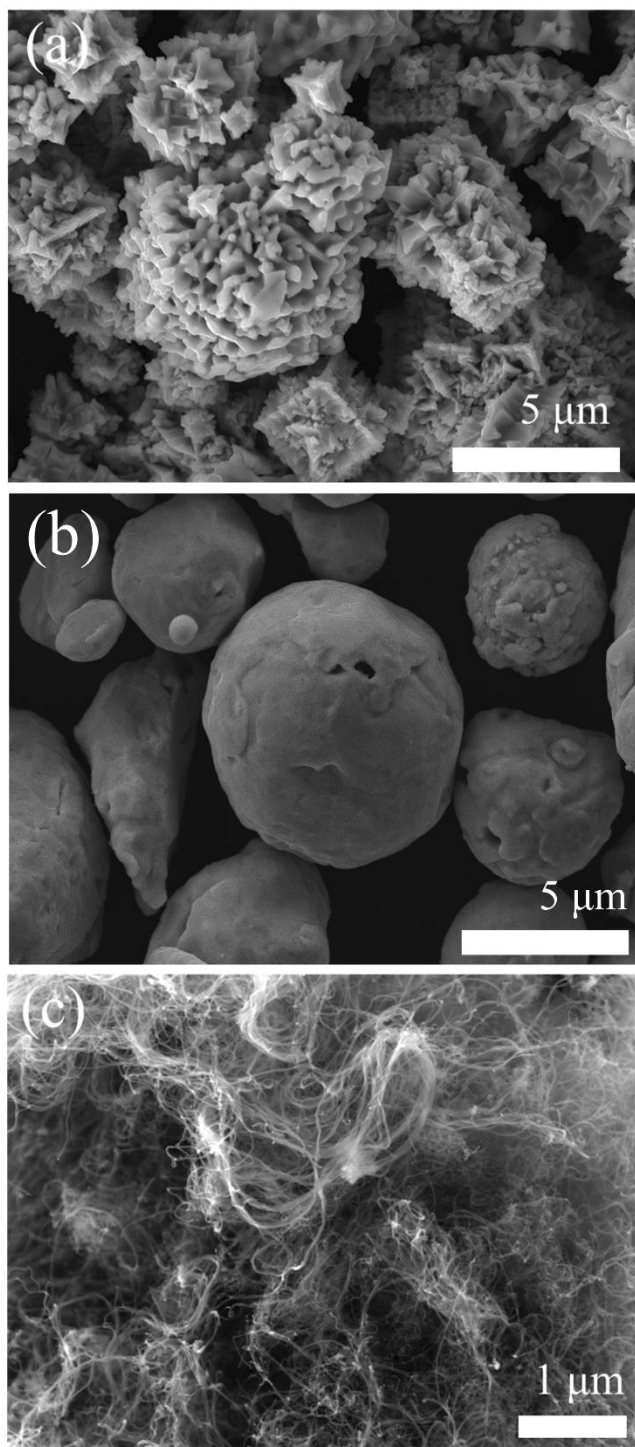
**Figure 4.1** Schematic diagram of triple DC thermal plasma jet system for the synthesis of metal-CNT nanocomposites.

**Table 4.1** Experimental conditions for the synthesis of Ni-CNT nanocomposites.

Exp. No.	1	2	3
Starting material	Composition (Ni:CNT, mixed powder)		
	2:1 molar ratio		
	Feeding rate		
	Ni 0.6 g/min, CNT 0.062 g/min		
Starting material	Flow rate of carrier gas (for Ni)		
	5 L/min Ar		
	Flow rate of counter gas (for CNT)	10 L/min Ar	27 L/min Ar
Plasma discharge	Flow rate of plasma forming gas		
	4 L/min Ar and 8 L/min N <sub>2</sub>		
	Input power		
21 kW			
Reactor pressure			
101.3 kPa			

**Table 4.2** Experimental conditions for the synthesis of Cu-CNT nanocomposites.

Exp. No.	1	2	3
Starting material	Composition (Cu:CNT, mixed powder)		
	2:1 molar ratio		
	Feeding rate		
	Cu 0.61 g/min, CNT 0.057 g/min		
Starting material	Flow rate of carrier gas (Cu)		
	5 L/min Ar		
	Flow rate of counter gas (CNT)	10 L/min Ar	27 L/min Ar
Plasma discharge	Flow rate of plasma forming gas		
	4 L/min Ar and 8 L/min N <sub>2</sub>		
	Input power		
21 kW			
Reactor pressure			
101.3 kPa			



**Figure 4.2** FE-SEM images of starting materials before mixing; (a) nickel, (b) copper, and (c) CNT.



#### 4.1.2 전산 해석 방법

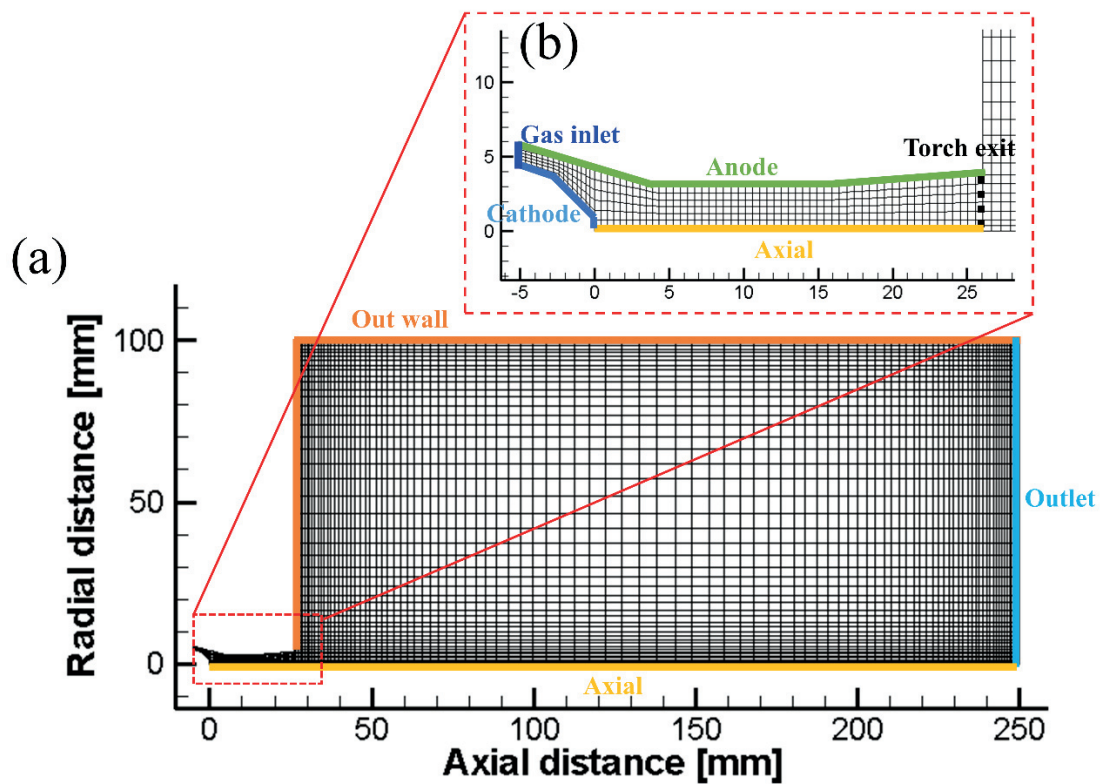
일반적으로 열플라즈마를 이용하여 나노입자를 합성할 시에는 2종의 원료 물질들을 혼합하여 한 라인으로 통해서 플라즈마 화염으로 투입시킨다. 그러나 본 실험은 기존의 합성 방법과는 다르게 원료 물질들이 각각 다른 라인으로 투입된다. 이러한 방식은 기존의 합성 공정과는 다르게 반응기 내부에 열유동이 복잡할 것이다. 그래서 플라즈마 반응기 내부에 복잡한 열유동을 이해하고 이를 통해서 금속-CNT 나노복합재의 합성 메커니즘을 도출하기 위해서 전산해석을 진행하였다.

전산해석은 DC 토치 영역과 반응기 영역으로 나뉘어 진행하였다. 첫 번째, DC 토치 내부에 발생하는 열플라즈마의 특성은 자체개발한 자기유체역학(Magnetohydrodynamics, MHD) 코드인 DCPTUN를 활용하여 분석되었다 [29,40-43]. 이 코드는 플라즈마의 온도, 속도, 전류 및 자기장의 분포 등을 계산하기 위해서 국소열평형(Local thermodynamic equilibrium, LTE)을 가정하고 질량 연속 방정식, 운동량 보존식, 에너지 보존식, 전류 연속방정식을 사용하고, 암페어 법칙을 이용하여 아크로부터 유기되는 자기장 세기를 구한다. 그리고 플라즈마의 복잡한 난류 형상을 해석하기 위하여  $k-\epsilon$  난류 모델의 지배 방정식을 포함시켰다[44].

Figure 4.3(a)처럼 단일 DC 토치는 축 대칭 형태를 갖고 있기 때문에 2-D의 격자 형태를 이용하여 토치 영역을 계산하였다. Figure 4.3(b)는 토치 부분을 확대한 이미지로 방전기체 주입구(Gas inlet), 음극(Cathode), 양극(Anode) 및 축(Axial)으로 구성되어 있다. 여기서 토치 출구(Torch exit) 위치에 온도 및 속도 프로파일을 이용하여 반응기 영역을 계산하는 입력 조건으로 사용하였다. Table

4.3에 나타난 합성 실험과 동일한 운전조건을 이용하여 전산해석을 진행하였다. 계산된 입력 전력은 20 kW으로 실제 측정된 값과 비교해서 오차 4.7%로 높은 정확성을 보여주었다.

Figure 4.4~4.5는 토치 영역을 전산해석한 결과를 보여주고 있다. Figure 4.4(a)를 보면 토치 중심부에 온도가 15,000 K이상이라는 것을 확인할 수 있고, 플라즈마속도는 최대 380 m/s로 발생한다. 그리고 자세한 토치 출구에 온도 및 속도 분포는 Figure 4.5에 나타내었다. 토치 출구 중심부에서 벽면으로 축 방향 온도가 8,400 K~ 2,650 K으로 분포하며, 속도는 300 m/s ~ 11 m/s로 분석되었다. 이렇게 해석된 토치 출구에 온도 및 속도 프로파일을 반응기 영역을 해석하는 입력(inlet)조건으로 사용하였다.



**Figure 4.3** Schematic illustration of simulation domain and the grid system for DC torch region.

**Table 4.3** Experimental conditions for the numerical simulation.

	Experiment		Numerical simulation
Flow rate of plasma forming gas	4 L/min Ar and 8 L/min N <sub>2</sub>		
Reactor pressure	101.3 kPa		
Flow rate of counter gas	(1)10 L/min Ar	(2)27 L/min Ar	(3)50 L/min Ar
Current	100 A		
Input power	21 kW		20 kW

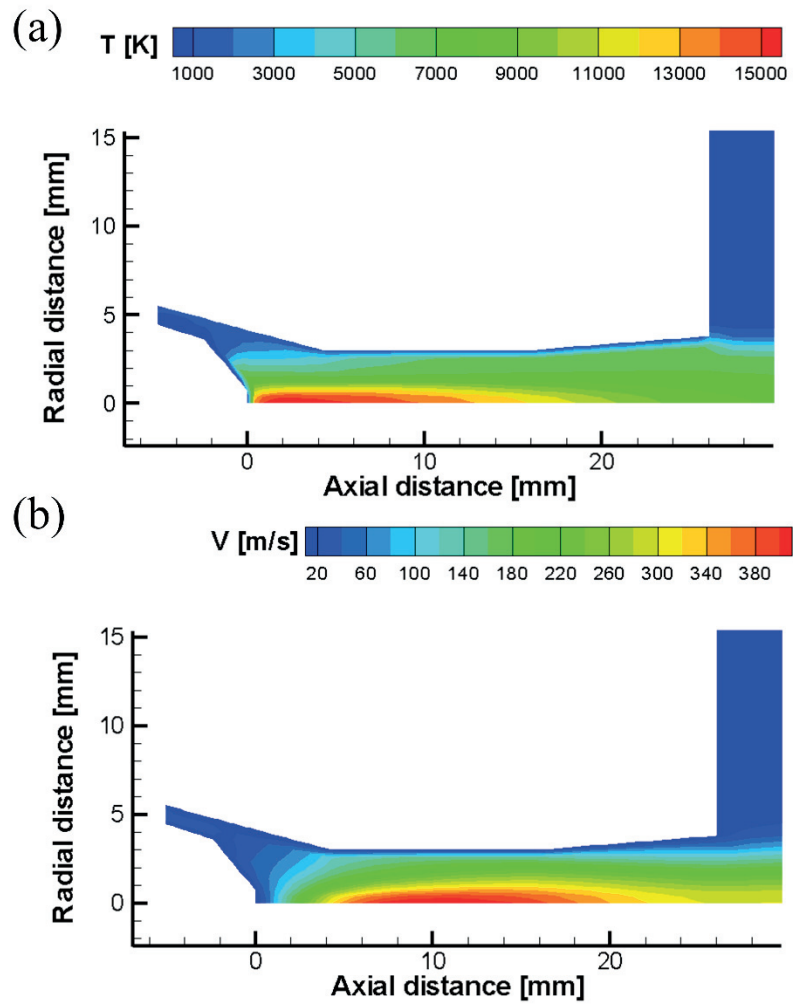
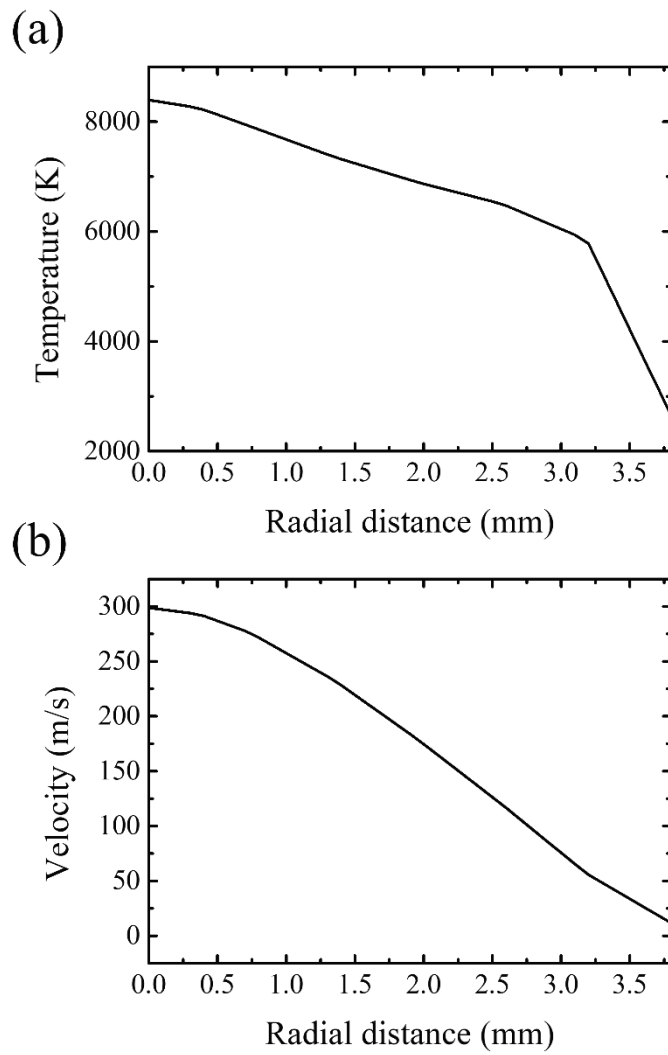
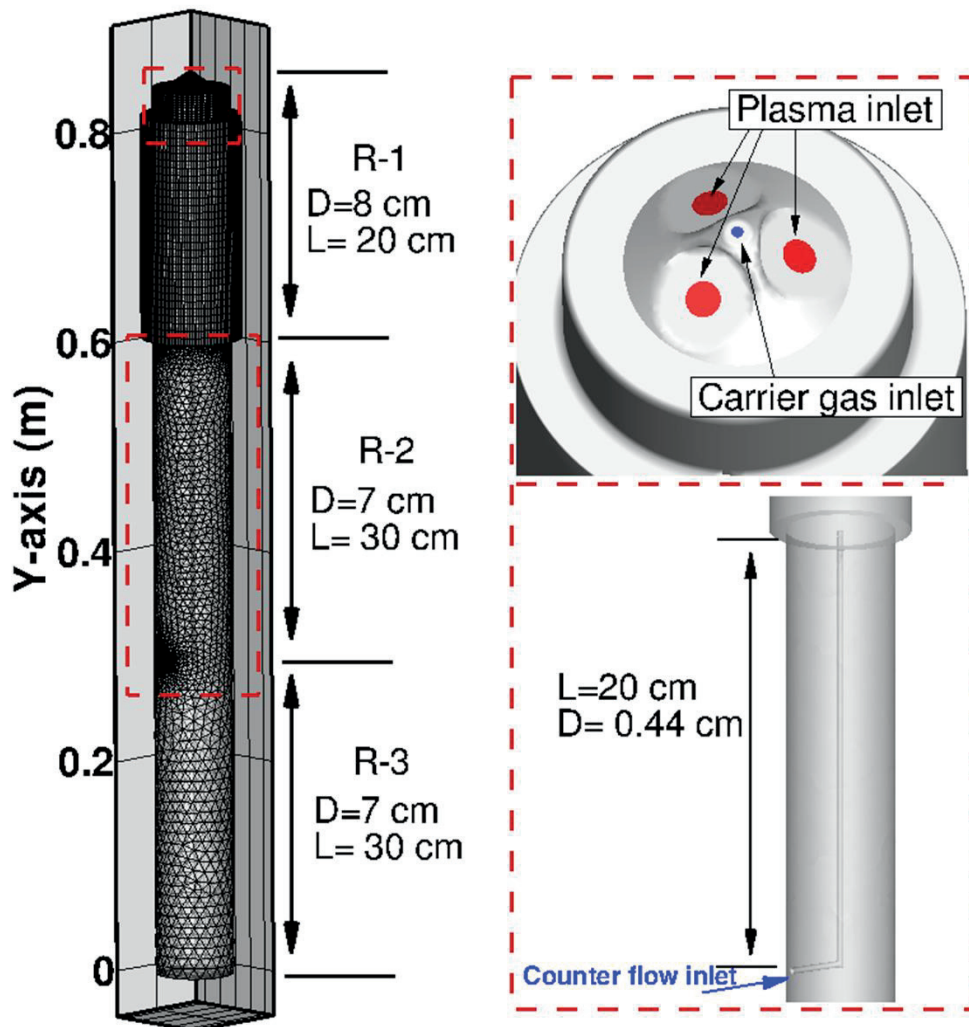


Figure 4.4 Temperature (a) and velocity (b) distribution inside DC torch region.



**Figure 4.5** Profiles of (a) temperature and (b) velocity at the torch exit.

위에서 계산한 토치 출구에 온도 및 속도 프로파일을 입력조건으로 하여 반응기 영역을 전산해석하기 위해 상용 코드인 ANSYS-FLUENT (ver. 19.2)를 활용하였다. 이때 사용된 지배방정식으로는 질량, 운동 및 에너지 보존식을 사용하였고, 열플라즈마의 빠른 쿨링 속도로 인해 발생하는 난류 현상을 해석하기 위해서  $K-\epsilon$  난류 모델을 적용하였다. 그리고 플라즈마의 고온 반응을 분석하기 위해서 알곤 및 질소의 고온 물성치를 UDF(User-defined function)화하여 적용하였다 [41,45-47]. 반응기 영역은 3개의 토치가 배열되어 있기 때문에 2-D가 아닌 3-D 도메인으로 하여 전산해석을 진행하였다. Figure 4.6은 실제 시스템과 동일한 수치로 그린 3-D 도메인이다. 오른쪽 그림처럼 토치가  $120^\circ$  간격으로 위치해 있고, 가운데에는 캐리어 가스 주입구가 있다. 카운터 플로우 인젝터는 플라즈마 화염이 발생하는 반대 방향에 위치에 있으며 카운터 가스 주입구는 R-2와 R-3 중간에 위치하고 있으나 실제 가스가 반응기 내부로 투입되는 위치는 R-1와 R-2 중간에서 투입된다.



**Figure 4.6** Schematic of the simulation domain and grid for triple DC thermal plasma jet system with counter injector.

## 4.2 금속-CNT 나노복합재 특성 분석

### 4.2.1 Ni-CNT 나노복합재

Figure 4.3은 카운터 플로우 유량 변화에 따라 합성된 분말의 XRD 분석 그래프를 보여주고 있다. XRD 그래프를 통해서 Ni, CNT 피크 두개가 존재하지만, CNT의 결정성이 Ni 보다 상대적으로 많이 낮기 때문에 그래프 상에서는 CNT 피크가 존재하지 않는 걸로 보여진다. CNT가 플라즈마의 고온에 노출로 손상되는 것을 방지하기 위해서 카운터 플로우와 함께 주입되었다. 그래서 CNT를 카운터 플로우와 함께 주입함으로써 주입된 CNT가 플라즈마의 고온에 노출되어도 구조적으로 변형 없이 유지되었기 때문에 Ni이 반응할 C 소스가 없어 탄화 니켈이 합성되지 않았다. 만약 CNT가 손상되었다면 탄화 니켈 피크가 존재했을 것이다[31]. 포집된 Ni의 결정성은 각 실험 별로 큰 차이가 보이지 않았다. Figure 4.4는 27 L/min의 카운터 가스가 주입되었을 때 포집 위치별로 합성된 분말에 대한 XRD 그래프를 보여준다. 그래프를 보면 모든 반응기에서 Ni 피크만 존재하였고 결정성은 비슷한 모습을 보였다.



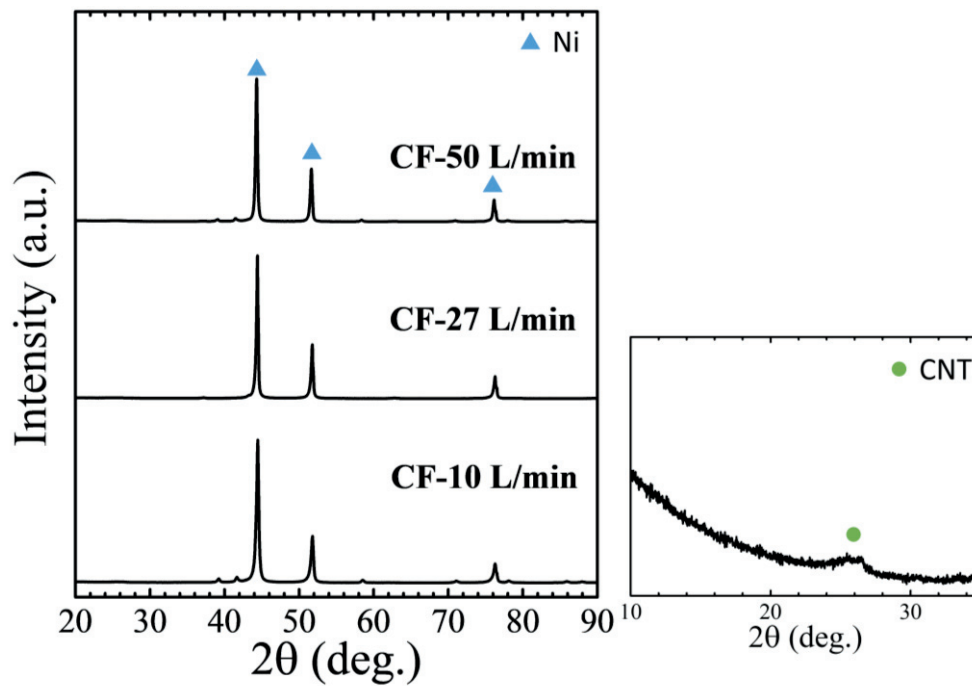


Figure 4.7 XRD graphs of synthesized powder collected from R-1 according with flow rate of counter gas.

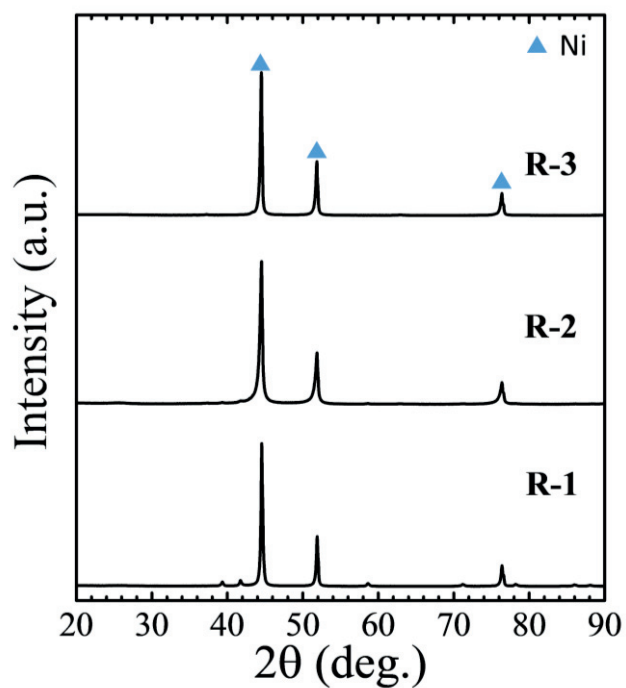
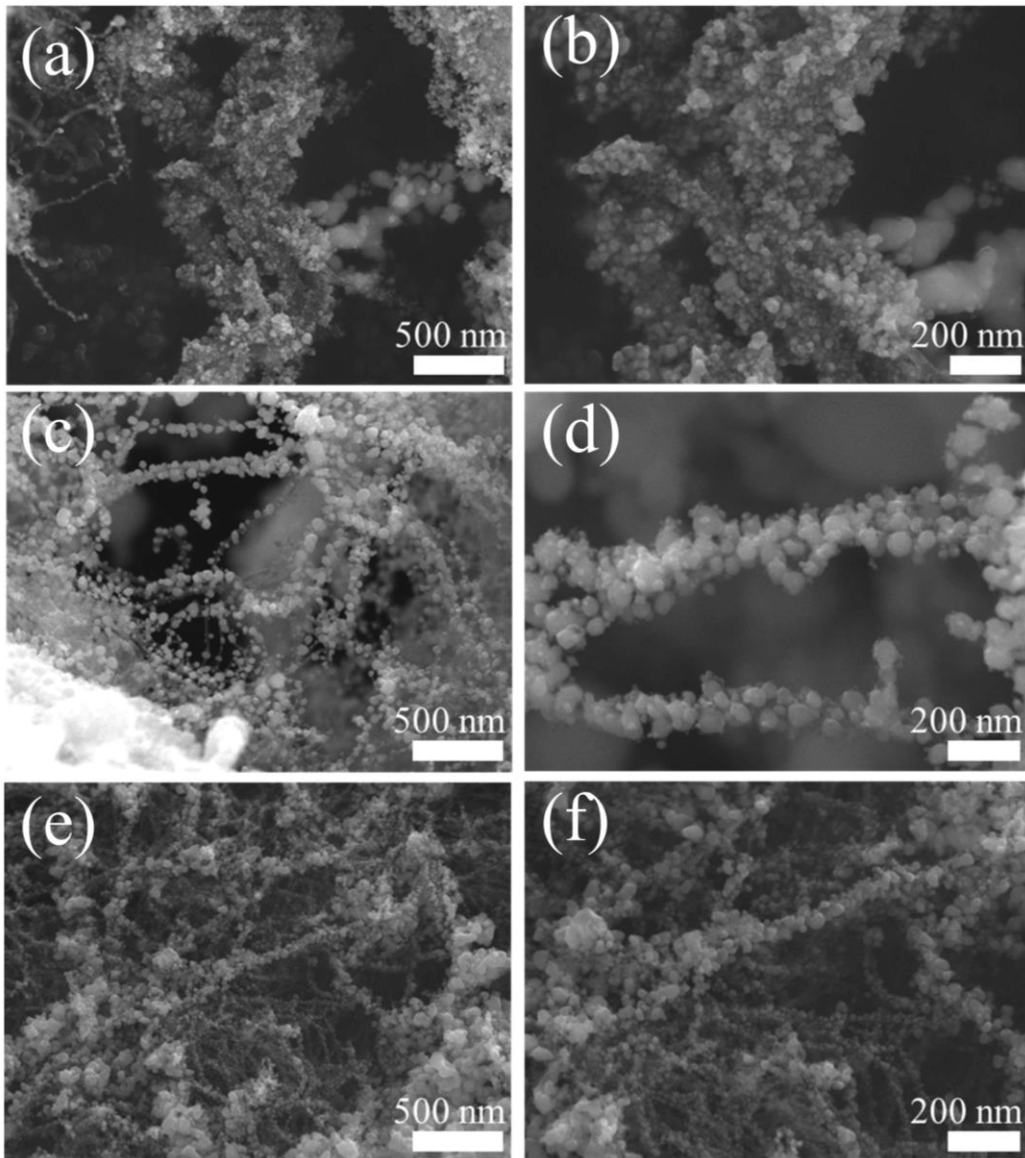


Figure 4.8 XRD graphs of synthesized powder in R-1, R-2, and R-3 on 27 L/min of counter gas.

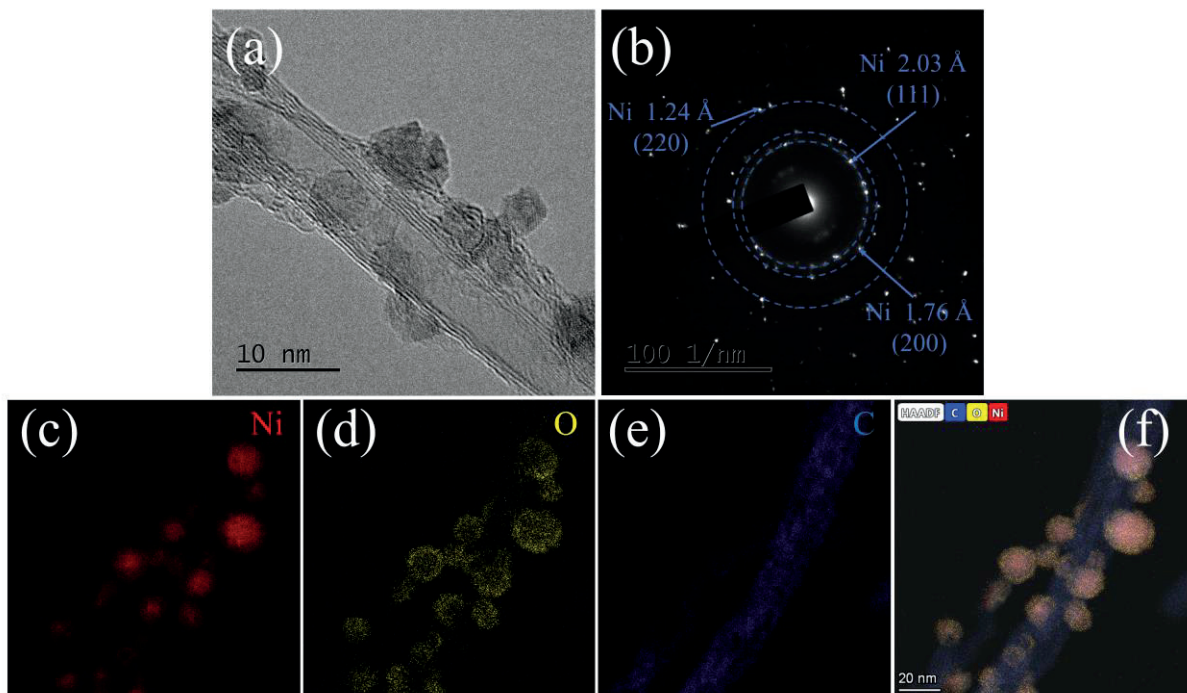
합성된 Ni-CNT 나노복합재의 형태 및 크기를 분석하고자 FE-SEM, FE-TEM를 이용하였고, Figure 4.9~4.10은 분석결과 이미지들을 보여준다. Figure 4.9 이미지는 각 실험별 R-1 반응기에서 포집된 분말의 형태를 분석한 FE-SEM 이미지이다. Figure 4.9(a, b)를 보면 Ni-CNT 나노복합재 형태를 하기 보다는 일반적인 나노입자들이 존재하는 것을 볼 수 있다. XRD 결과와 SEM 분석을 통해 10 L/min의 카운터 가스가 주입된 경우에는 단순한 Ni 나노입자가 합성되었다는 것을 확인하였다. 반대로 카운터 가스 유량을 27 L/min과 50 L/min로 상승된 조건에서는 Ni이라고 추측되는 입자들이 CNT 벽면에 붙어 있는 형태의 나노복합재가 합성되어 있는 모습을 Figure 4.9(c~f)에서 볼 수 있다. 이들의 합성은 원료 물질로 투입된 Ni이 플라즈마의 고온부에서 기화되고 이후에 플라즈마의 급격한 온도 변화를 통해서 Ni 증기가 과포화상태가 되면서 Ni 핵자가 만들어 지면서 Ni 나노입자가 합성된다. 그러나 본 실험 카운터 플로우와 함께 투입되는 CNT의 표면 온도가 주변 환경과 비교하여 차갑기 때문에 Ni 핵자가 CNT 표면에 붙어 입자로 성장하게 되면서 Ni-CNT형태의 나노복합재가 합성된 것으로 판단된다. 카운터 가스 주입 유량이 가장 낮게 투입된 실험조건에서만 나노복합재를 찾지 못하였는데, 이는 위쪽에서 발생한 플라즈마의 속도가 높기 때문에 비교적 낮은 유량으로 들어가는 카운터 가스와 함께 들어가는 CNT가 플라즈마 화염 중심부로 침투하지 못하게 되어 Ni 나노입자가 합성된 것이다.

Figure 9.10은 카운터 플로우 27 L/min 조건에서 합성된 분말들을 FE-TEM과 EDS mapping 분석한 이미지를 보여준다. FE-TEM 이미지를 보면 확연하게 CNT 표면에 입자들이 붙어 있는 형태를 확인할 수 있다. 이들에 대하여 SAED 패턴을 분석해본 결과 XRD 데이터와 일치하는 Ni 격자 패턴을 가진다는 것을 Figure 9.10(b) SAED 패턴 분석을 통해 확인하였다. 고배율 측정을 통해 1개의

나노복합재에 대한 화학종을 분석한 결과 Ni, O, C가 존재하였다. 여기서 O는 합성 공정이후에 Ni이 나노사이즈 수준으로 만들어지면서 반응 표면적이 넓어져 산소와 반응하기가 쉬워져 포집된 후 공기중에 노출되면서 Ni 나노입자 표면에 얇은 산화막이 형성된 것이다. Mapping 이미지를 통해서 CNT에 붙어있는 입자는 Ni이라는 것을 확인하였고, 입자를 감싸는 얇은 산화막이 형성되어 있는 이미지를 확인할 수 있다.



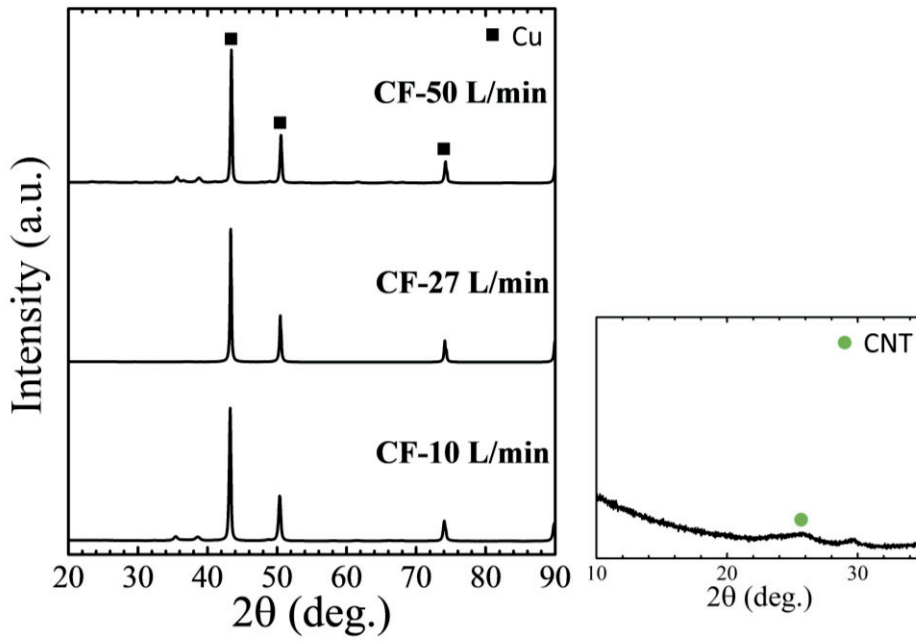
**Figure 4.9** FE-SEM image of synthesized Ni-CNT nanocomposites in R-1: (a,b) Exp.1, (c,d) Exp.2, and (e,f) Exp.3.



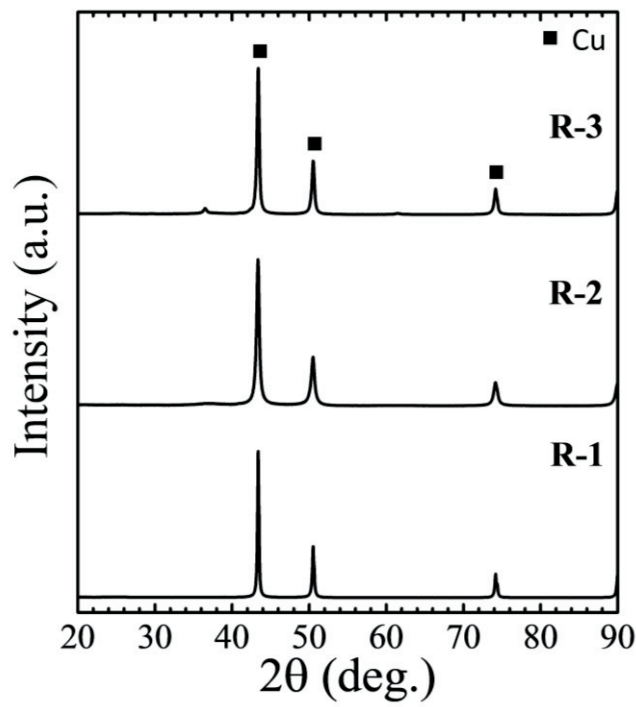
**Figure 4.10** FE-TEM images of synthesized Ni-CNT nanocomposites from R-1 of Exp.2: (a) HR-TEM image, (b) SAED patterns, and (c~f) EDS mapping images.

#### 4.2.2 Cu-CNT 나노복합재

이전 실험과 동일한 공정 조건에서 Ni 분말 대신 Cu 분말을 원료물질로 사용하여 실험을 진행하였다. Figure 4. 11은 CNT와 같이 들어가는 카운터 플로우 유량 변화에 따라 R-1에서 포집된 분말을 XRD 분석한 결과이다. Ni-CNT 나노복합재 합성 실험과 동일하게 Cu와 CNT 피크만 존재하였다. CNT 피크의 결정성이 Cu의 결정성과 비교하여 매우 낮아 현재 보여주고 있는 스케일에서는 피크가 없는 것처럼 보여진다. 이번 실험도 탄화 구리 피크가 존재하지 않으므로 CNT의 손상없이 구조적으로 유지되어 있다고 추측할 수 있다. Figure 4.12는 27 L/min의 카운터 가스가 주입되었을 때 포집 위치별 하성도니 분말에 대한 XRD 분석한 그래프이다. 그래프를 보면 모든 반응기에서 Cu 피크만 존재하고 있고 결정성에는 큰 차이가 보이지 않는다.



**Figure 4.11** XRD graphs of synthesized powder collected from R-1 according with flow rate of counter gas.



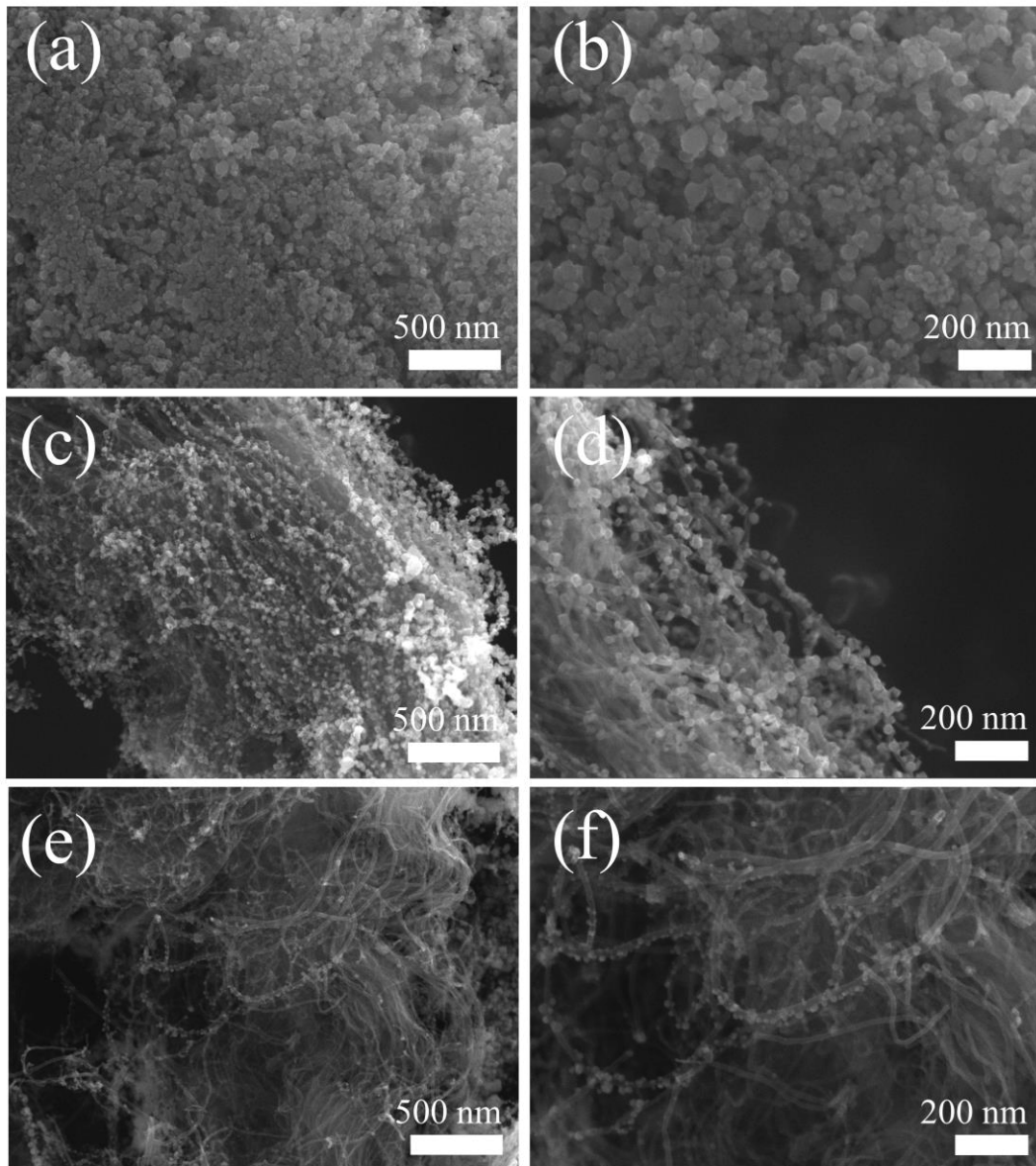
**Figure 4.12** XRD graphs of synthesized powder in R-1, R-2, and R-3 on 27 L/min of counter gas.

합성된 분말의 형태 및 크기를 분석하고자 FE-SEM 및 FE-TEM를 활용하였다. 그리고 입자 구성하고 있는 화학종을 분석하기 위해서 FE-TEM에 장착되어 있는 EDS 장비를 이용하였다. Figure 4.13은 각 실험별 R-1에서 포집된 분말의 형태를 분석한 FE-SEM 이미지이다. 본 실험에서도 이전 실험결과와 비슷한 합성 경향을 보여주었다. 10 L/min의 카운터 가스가 유입된 실험 조건에는 Cu가 CNT 표면에 붙어 있는 나노복합재 형태를 하기보다는 일반적인 구형의 나노입자가 합성되어진 것을 Figure 4.14(a,b) 이미지에서 확인할 수 있다. 반면에 카운터 가스 유량이 증가함에 따라 Cu라고 예상되는 입자들이 CNT 표면에 붙어 있는 나노복합재 형태가 관찰되었다. FE-SEM 이미지상에서 Ni-CNT 실험과 비교해서 합성되는 구형의 나노입자와 CNT 표면에 붙어있는 입자의 사이즈가 상대적으로 큰 모습을 보여준다. 이는 원료물질로 들어간 Ni과 Cu의 열전도도(Thermal conductivity) 차이 때문에 발생한 것으로 추측된다. Cu의 열전도도는 401 W/m·K으로 Ni(90.9 W/m·K)와 비교해서 3배 이상 차이가 난다. 두 금속의 핵 형성(Nucleation) 지점은 비슷하나 실제로는 열전도도가 높은 Cu가 비교적 빠른 핵 형성으로 인해 입자 성장 시간을 길게 갖게 되어 Ni-CNT 실험보다 큰 사이즈의 입자가 합성된것이다.

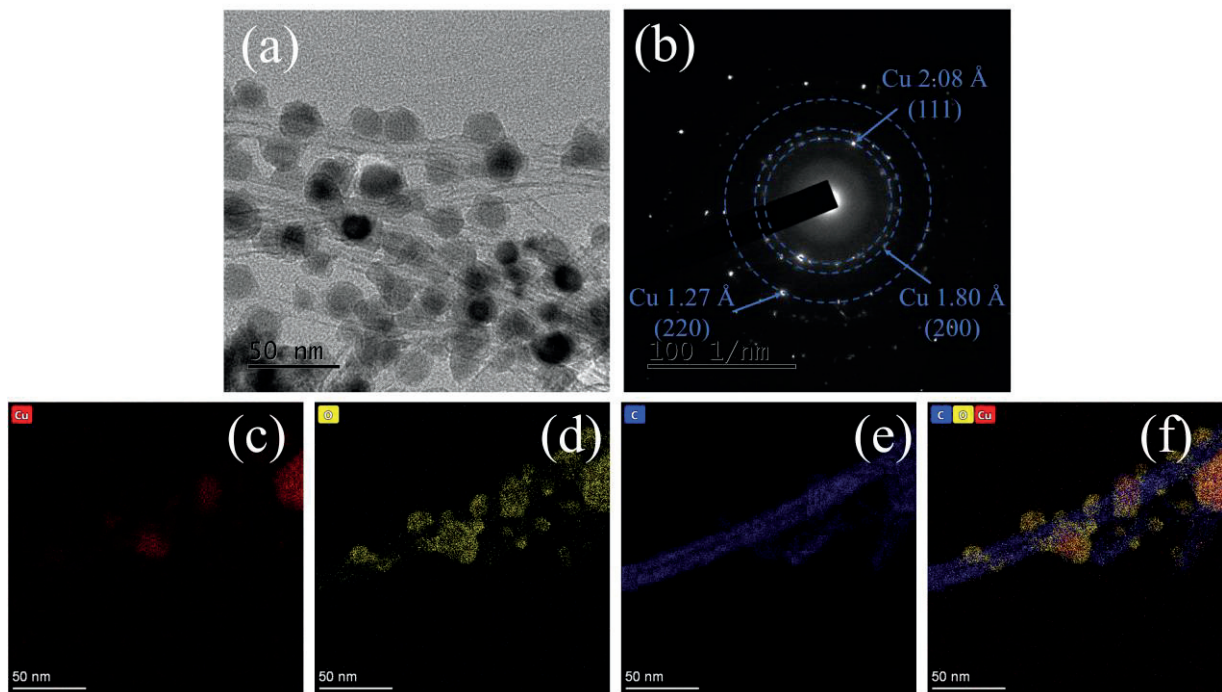
Figure 4.14는 카운터 플로우 27 L/min 조건에서 합성된 분말을 FE-TEM과 EDS mapping를 활용하여 분석한 이미지를 보여주고 있다. 본 FE-TEM 이미지에서도 확연하게 CNT 표면에 입자들이 붙어 있는 형태를 하고 있는 것을 확인하였다. 이들에 대한 SAED 패턴을 분석해본 결과 XRD 데이터와 일치하는 Cu의 회절 패턴을 가지고 있다는 것을 Figure 4.14(b) 분석 이미지를 통해서 확인할 수 있다. FEM-EDS를 이용하여 나노복합재를 구성하고 있는 화학종을 분석한 결과 Cu, O, C가 존재하였다. 이전 실험과 동일하게 O가 측정되었는데 이 또한



합성 공정 이후에 공기중에 노출되면서 나노입자 표면에 얇은 산화막이 형성된 것이다. Mapping 분석을 통해서 Cu 나노입자들이 CNT에 붙어 있고, 얇은 산화막이 Cu 나노입자를 감싸고 있는 형태를 하고 있다.



**Figure 4.13** FE-SEM image of synthesized Cu-CNT nanocomposites in R-1: (a,b) Exp.1, (c,d) Exp.2, and (e,f) Exp.3.



**Figure 4.14** FE-TEM images of synthesized Cu-CNT nanocomposites from R-1 of Exp.2:

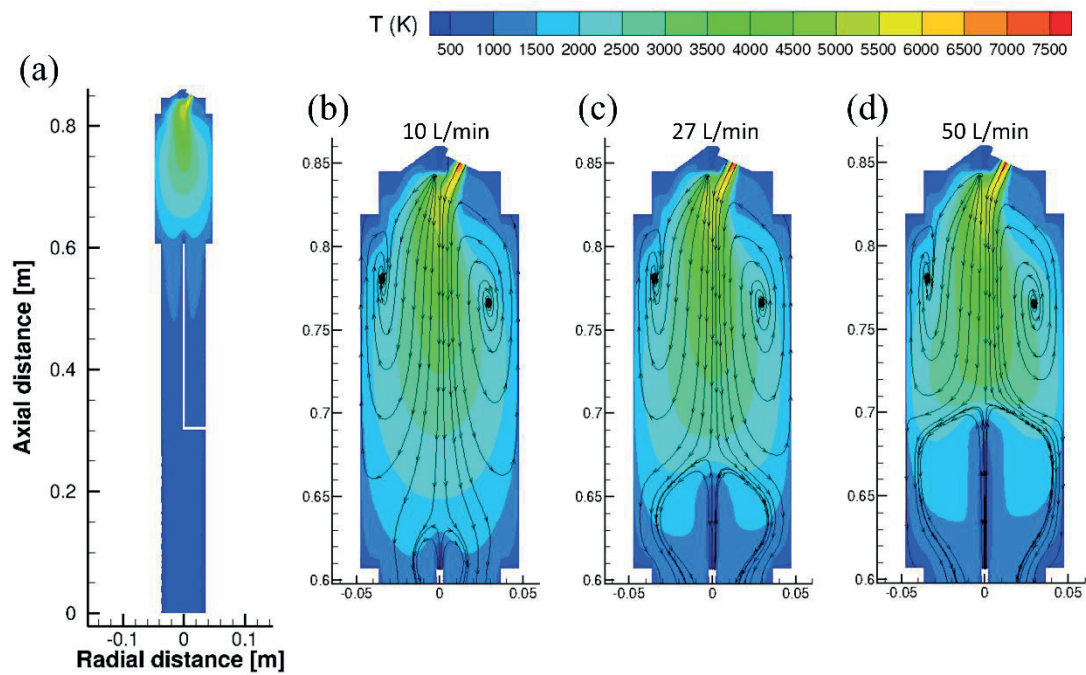
(a) HR-TEM image, (b) SAED patterns, and (c~f) EDS mapping images.

#### 4.3 금속-CNT 나노복합재 합성 메커니즘

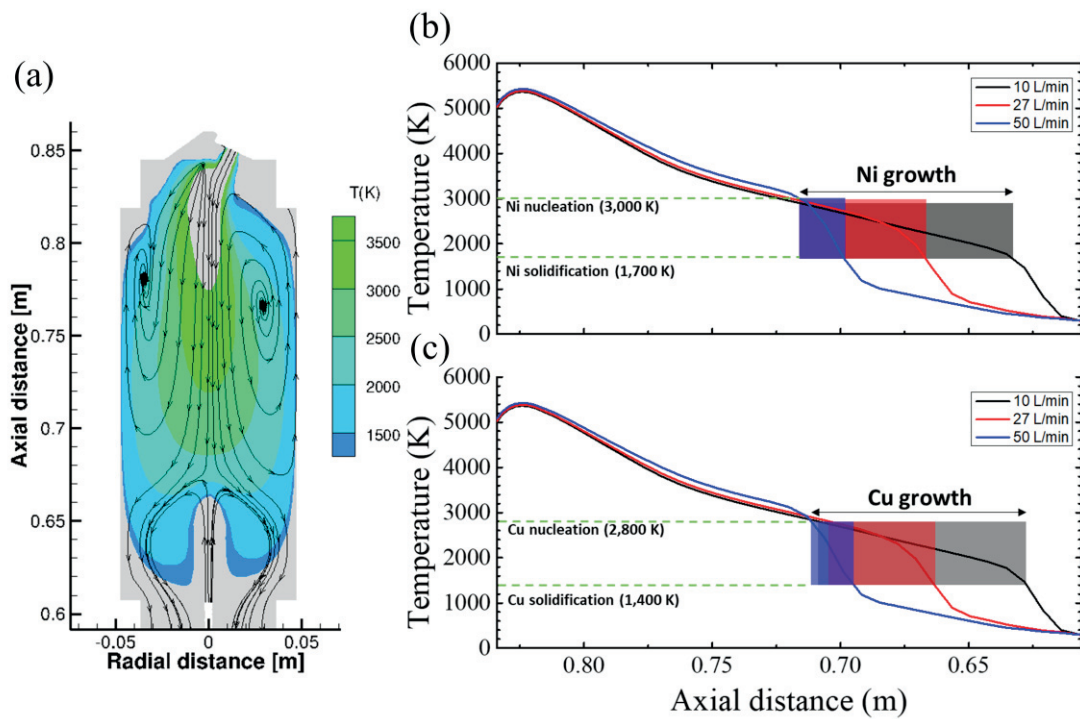
복잡한 열유동이 발생하는 삼중 DC 열플라즈마 반응기에서 금속-CNT 나노복합재 합성 메커니즘을 분석하기 위해서 반응기 내부에 열유동을 전산해석 하였다. Figure 4.15는 동일한 플라즈마 방전 조건에서 투입되는 카운터 플로우 유량 변화에 따른 내부에 온도 분포 및 유선(Streamline)를 전산해석한 결과이다. Figure 4.15(a)는 반응기 전체 온도 분포를 보여주고 있고, Figure 4.15(b~d)는 금속-CNT 나노복합재가 합성되는 지점으로 추측되는 R-1 위치를 확대하여 나타낸 것이다. 반응기 내부에 온도 분포를 보면 세개의 플라즈마 화염이 합쳐지는 지점은 최대 5,200 K수준으로 원료물질(Ni, Cu)을 충분히 기화 시킬 수 있는 온도가 형성되어 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 카운터 플로우의 유량이 증가함에 따라 카운터 플로우의 속도가 증가하고, 이로 인해 플라즈마의 고온 영역 형성에 영향을 끼쳐 온도 분포가 크게 달라지는 것을 확인하였다.

반응기 내부에 자세한 온도 분포를 확인하고자 반응기 중심부에서 토치 불꽃이 합쳐지는 지점에서 카운터 가스가 투입되는 지점까지에 온도 프로파일을 분석해 보았다. Figure 4.16(a)의 경우 카운터 가스가 27 L/min을 투입시킬시 반응기 내부에 온도 분포를 Ni의 핵자 생성 온도(3,000 K)에서 Cu의 응고 온도(1,400 K) 범위로 컷오프하여 나타낸 것이다. 투입된 금속분말(Ni, Cu)들이 기화되어 증기 상태로 존재하다가 컷오프된 영역으로 들어오게 되면 핵 생성과 표면 응축을 통해 입자로 성장하게 된다. 자세한 반응기 중심부에 온도 프로파일은 Figure 4.16(b,c)에 그래프로 나타내었다. Figure 4.16(b)는 각 조건별 Ni의 입자 성장 범위를 파란색(50 L/min), 빨간색(27 L/min), 검정색(10 L/min)으로 표시하여 보여주고 있다. 카운터 가스 유량이 증가함에 따라 Ni의 성장 구간(입자성장 시간)이

짧아지는 것을 확인할 수 있다. 카운터 가스의 유량이 낮은 경우(10 L/min)에는 플라즈마의 온도 분포에 큰 영향을 주지 않아 Ni의 입자성장을 길게 가질 수 있을 것이다. 그러나 플라즈마 화염이 합쳐지는 지점의 최대 속도가 120 m/s 수준으로 발생하기 때문에 아래서 위로 투입되는 CNT가 Ni의 성장구간에 투입되기 힘들 것이다. 이로 인해 입자로 성장하는 Ni 핵자가 CNT와 반응하지 못하여 Figure 4.9 (a,b) FE-SEM 이미지 처럼 일반적인 Ni 나노입자로 합성된 것이다. 반대로 가장 높은 유량의 카운터 가스(50 L/min)를 투입시에는 CNT가 플라즈마 화염내로 투입이 잘되는 역할을 하겠지만 Ni의 입자성장을 억제시키는 급랭환경을 만들게 된다. 그래서 Ni와 CNT가 반응할 시간이 짧아지게 되고 이로 인해 Ni-CNT 나노복합재와 Ni 나노입자가 혼합된 분말이 합성된 것이다. Ni-CNT 나노복합재를 합성하는데 최적의 조건으로는 27 L/min으로 다른 조건들과 비교하여 적당한 Ni의 성장구간과 CNT가 플라즈마 화염으로 투입될 수 있는 속도를 가지고 있다. 합성된 분말의 특성을 분석한 결과에서도 27 L/min을 넣은 조건에서 Ni-CNT 나노복합재 형태로 잘 합성되었다. Figure 4.16(c)는 Cu의 성장구간을 나타낸 그래프이다. 그래프를 보면 Ni과 비슷한 성장구간을 갖고 있다는 것을 알 수 있다. 그래서 Cu-CNT 실험도 동일하게 27 L/min의 카운터 가스가 투입된 조건에서 연구자가 원하는 나노복합재 형태를 합성할 수 있었던 것이다.



**Figure 4.15** Characteristics of thermal fluid simulated inside reactor with counter flow: (a) temperature contour of Exp.1 (10 L/min) with full-scale, (b~d) Temperature contour with streamline distribution according to Exp.1 (10 L/min), Exp.2 (27 L/min), and Exp.3 (50 L/min), respectively.



**Figure 4.16** (a) Temperature contours cut off by Ni nucleation (3,000 K) and Cu solidification (1,400 K) for 27 L/min of counter gas. (b,c) Axial temperature profiles with all of conditions; shade area shows the particle growth region for Ni and Cu according to counter flow of 10 L/min (black), 27 L/min (red), and 50 L/min (blue), respectively.

금속-CNT 나노복합재를 합성하기 위해서 카운터 플로우를 활용하여 고온의 플라즈마부터 CNT가 손상되는 것을 방지하고 금속 입자들이 CNT 표면에 붙어 있는 형태의 나노복합재를 합성하였다. Figure 4.17은 금속-CNT 나노복합재가 플라즈마 내에서 합성 공정을 그림으로 나타낸 것이다. 금속 분말들은 위쪽에서 플라즈마에 고온 영역을 통과하면서 기화가 된 후, 주변 온도가 낮아지면서 과포화 상태로 변화한다. 과포화 상태가 되면 금속 증기들이 핵자를 형성하게 되고 입자 표면 응축을 통해서 입자 사이즈가 증가하게 되나 플라즈마의 빠른 쿨링속도로 인해 입자 사이즈 성장을 억제하여 나노 사이즈의 입자로 성장하게 된다. 본 실험에서는 입자로 성장이 끝나기 이전에 CNT와 반응하여 CNT 표면에 붙어 금속입자가 성장할 수 있도록 카운터 플로우의 유량을 조절하여 최적의 나노 복합재 합성 조건을 확인하였다.



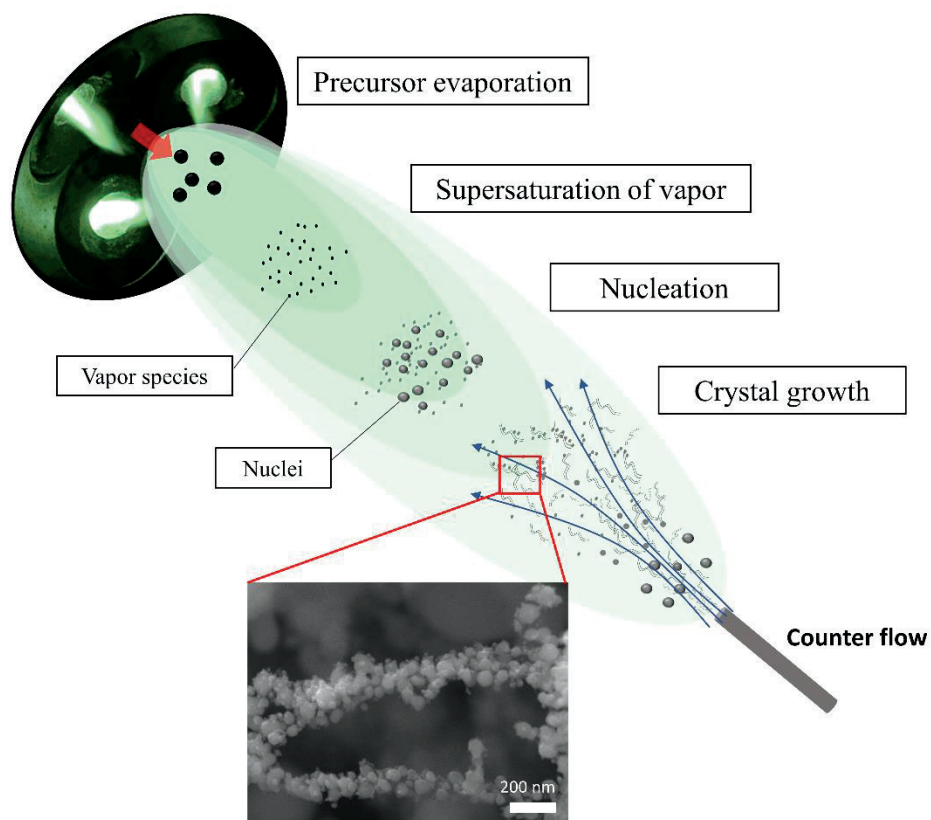


Figure 4.17 Illustration for the synthetic processes of metal-CNT nanocomposites on triple DC thermal plasma jet system.

## V. 나노촉매의 전기화학 특성 평가

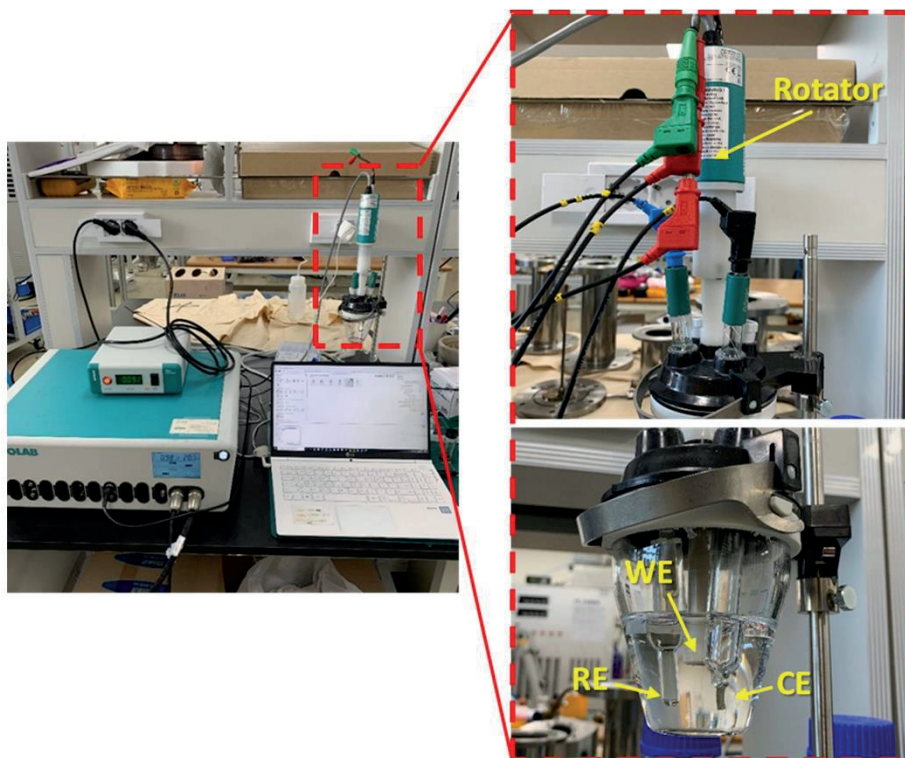
### 5.1 전기화학 특성 평가 방법

나노촉매의 전기화학적 특성 평가는 3개의 전극으로 구성된 Potentiostat/Galvanostat (PGSTAT128N, Metrohm, Switzerland)를 이용하여 측정되었다. Figure 5.1은 전기화학 측정에 사용된 장비를 촬영한 사진이다. 장비의 구성은 전압과 전류를 일정하게 넣어주는 Potentiostat/Galvanostat 본체, 작동전극(Glassy carbon, working electrode), 기준전극(Ag/AgCl/3M KCl, reference electrode)와 상대전극(Pt, counter electrode)으로 구성되어 있다. 전기화학 측정 후 모든 전압(Potential) 결과값은 가역수소전극(Reversible hydrogen electrode, RHE)를 기준으로 식(1)을 이용하여 계산되었다.

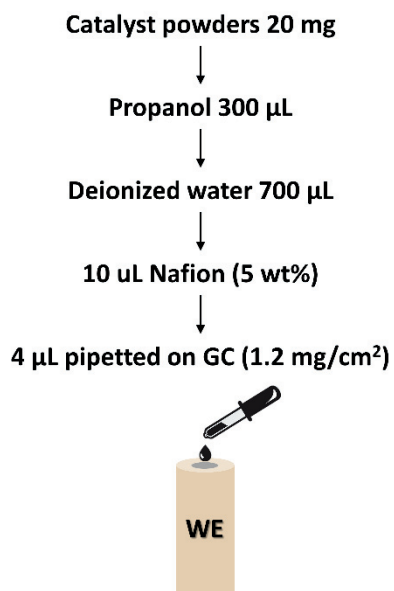
$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.1976 \text{ V} + (0.059 \times \text{pH}) \quad (1)$$

합성된 분말에 대한 전기화학 분석을 하기 위해서는 작동전극에 코팅할 수 있도록 촉매 잉크를 제조해야 한다. Figure 5.2는 촉매 잉크를 제조하는 과정을 정리한 것이다. 촉매 잉크를 제작하기 위해서 50 mg의 촉매 분말과 Propanol 700  $\mu\text{L}$ , Di water 300  $\mu\text{L}$ 와 Nafion (5 wt%) 10  $\mu\text{L}$ 를 소닉레이션(Sonication)를 이용하여 60 min 동안 혼합 시켰다. 피펫을 이용하여 제조된 촉매 잉크 4  $\mu\text{L}$ 를 작동전극에 떨어트린 후 상온에서 50 min 동안 건조시켰다. 모든 실험조건에서 사용된 전해질은 1M KOH로 pH가 14에서 전기화학 측정을 진행하였다. 그리고 전기

화학 분석시 작동전극에서 발생하는 버블을 제거하기 위해서 작동전극이 1600 rpm로 회전 시켜주는 로테이터(Rotator)를 사용하였다. 전기화학 실험은 산소발생반응(Oxygen evolution reaction, OER)과 수소발생반응(Hydrogen evolution reaction, HER) 2가지 반응에 대하여 전기화학 분석을 진행하였다. OER 반응에 대한 선형 주사 전압-전류(Liner sweep voltammetry, LSV)를 0.5 ~ 2 V vs. RHE 범위내에서 주사 속도(Scan rate)를 10 mV/s로 하여 측정하였다. 그리고 전기화학적 활성 표면적(Electrochemical active surface area, ECSA)를 구하기 위해서 전기 이중층 캐패시터(Electrochemical double-layer capacitance,  $C_{dl}$ )를 측정하였다.  $C_{dl}$ 는 순화 전압-전류(Cyclic voltammetry, CV) 그래프로부터 계산할 수 있다. CV 그래프는 유도전류가 흐르지 않는 전압 범위(non-Faradic potential) 1.1 ~ 1.4 V vs. RHE에서 주사 속도를 20에서 120 mV/s로 변경하면서 측정한다. HER 반응에 대한 전기화학 특성 분석도 OER과 같은 방식으로 측정이 이루어졌다. 다만 LVS 측정 전압 범위가 0 ~ -1 V vs. RHE에서 주사 속도는 10 mV/s로 진행하였고, CV는 0.4 ~ 0.6 V vs. RHE 범위 내에서 전류 변화를 측정하였다. 그리고 촉매 물질의 장시간 안정성 평가를 위해서 시간전위차법(Chronopotentiometry)을 이용하여 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 유지하면서 변화하는 전압을 10 h동안 측정하였다.



**Figure 5.1** Picture of potentiostat equipment measuring the electrochemical performance of synthesized nano-catalysts from the thermal plasma process.



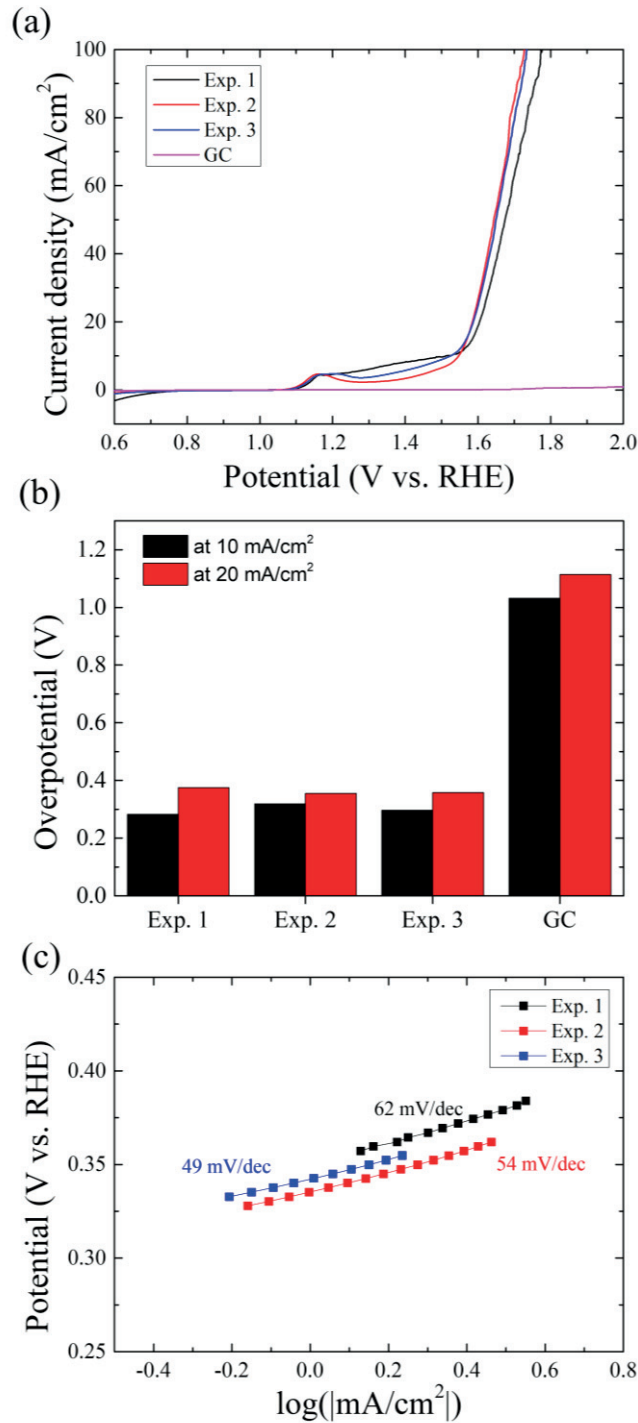
**Figure 5.2** Catalyst ink recipe using the synthesized nano-catalysts from the thermal plasma process.

## 5.2 실험결과 분석

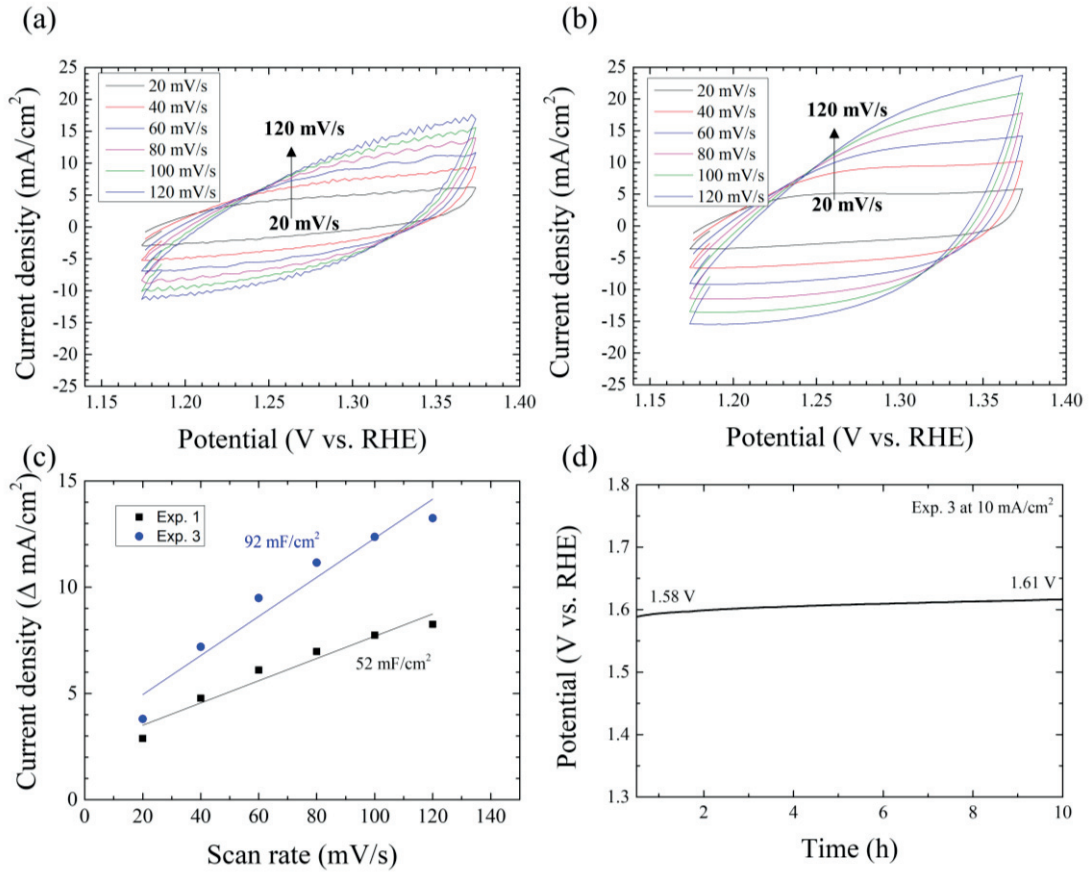
### 5.2.1 봉화 코발트 나노입자

봉화 코발트 나노입자의 전기화학 특성 분석은 Ar-H<sub>2</sub> 플라즈마 조건에서 합성된 입자들을 사용하였다. 실험 조건별 R-1에서 포집된 봉화 코발트 나노입자의 산소 생산 반응(Oxygen evolution reaction: OER)에 대한 전기화학 특성 평가를 회전 전극과 상대, 기준 전극으로 구성된 전기화학 장비를 이용하여 분석하였다. Figure 5.3(a)는 봉화 코발트 나노입자 합성 조건별 OER 반응에 대한 선형 주사 전압-전류 그래프(Linear sweep voltammetry: LSV)를 보여주고있다. 샘플 3개 모두 촉매 물질이 코팅되지 않은 탄소 전극보다 우수한 성능을 보여주는 것을 확인할 수 있다. 합성된 입자의 형태 분석시 가장 입자 사이즈가 컸던 Exp.1에 샘플이 다른 샘플들과 비교하여 낮은 전류 밀도를 갖는 다는 것을 알 수 있다. Exp.2와 Exp.3의 샘플은 비슷한 경향을 보여주고있다. Figure 5.3(b)는 전류밀도 10 mA/cm<sup>2</sup>과 20 mA/cm<sup>2</sup>에서 각 샘플별 과전압(Overpotential)를 정리하여 그래프로 나타내었다. 과전압 그래프를 보면 Exp.1과 Exp.2이 각각 355 mV와 357 mV로 비슷한 수치를 보여주고, Exp.3의 샘플이 가장 낮은 과전압인 374 mV를 기록하였다. LSV 그래프를 통해서 OER 반응이 얼마나 활발하게 반응하는지를 보여주는 지표인 타펠 기울기 (Tafel slop)를 계산하여 Figure 5.3(c)에 나타내었다. 타펠 기울기는 낮은 기울기를 가질수록 전기화학 반응이 활발하다는 것을 의미한다. Exp.3의 타펠 기울기가 가장 낮은 49 mV/dec가 나왔고, Exp.2 (54 mV/dec), Exp.1 (62 mV/dec)를 기록하였다. 이 결과를 토대로 촉매의 입자 사이즈가 작을수록 OER 반응이 활발하게 일어난다는 것을 확인하였다.

합성된 붕화 코발트 입자의 전기화학적 활성 표면적(Electrochemically active surface area: ECSA)를 분석하기 위해서 전류가 흐르지 않는 구간에서 주사 속도를 20 mV/s에서 120 mV/s까지 20 mV/s 간격으로 올리면서 순환 전압-전류(Cyclic voltammetry: CV)를 측정하였다. CV측정은 입자 사이즈가 크게 차이 나는 Exp1.과 Exp.3의 샘플을 이용하였고 측정결과를 Figure 5.4 (a,b)에 나타내었다. CV 측정 그래프를 통해서 ECSA와 비례하는 이중층 커패시터( $C_{dl}$ )를 계산할 수 있다. 이 수치는 타펠 기울기와는 반대로 높을수록 좋은 특성을 보여주는 것이다.  $C_{dl}$ 를 계산한 결과를 Figure 5.4(c)에 나타내었다. 결과를 보면 Exp.3의 샘플이 92 mF/cm<sup>2</sup>으로 Exp.1 (52 mF/cm<sup>2</sup>)보다 높은 특성을 보여준다. 이는 타펠 기울기 결과에서 봤듯이 가장 좋은 특성을 보여주었던 Exp.3의 샘플이 ECSA에서도 높은 표면 활성도를 보여준다는 것을 확인할 수 있었다. Figure 5.4(d)는 촉매의 장시간 운전시 안정성을 평가는 실험으로 장시간 동안 일정한 전류를 내기 위해 필요로 하는 전압을 측정한 것이다. 장시간 운전시 촉매의 성능이 떨어진다면 일정한 전류를 내기 위해서는 전압이 상승하는 현상이 일어날 것이다. 전압 상승은 물 분해에 들어 가는 전력이 상승한다는 의미이며, 이는 전기 소모가 높아진다는 것을 말한다. 타펠 기울기와 ECSA가 가장 좋았던 Exp.3의 샘플에 대하여 10 h 동안 전압 변화를 측정한 결과를 Figure 5.4(d)에 나타내었다. 그래프를 보면 초기에 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 내기 위해서 1.58 V로 시작하였으나 10 h 이후에는 1.61 V로 약간 상승한 모습을 보여준다. 약간의 전압 상승을 보여주긴 하지만 전압 변화가 크지 않아 우수한 안정성을 보여준다고 생각된다.



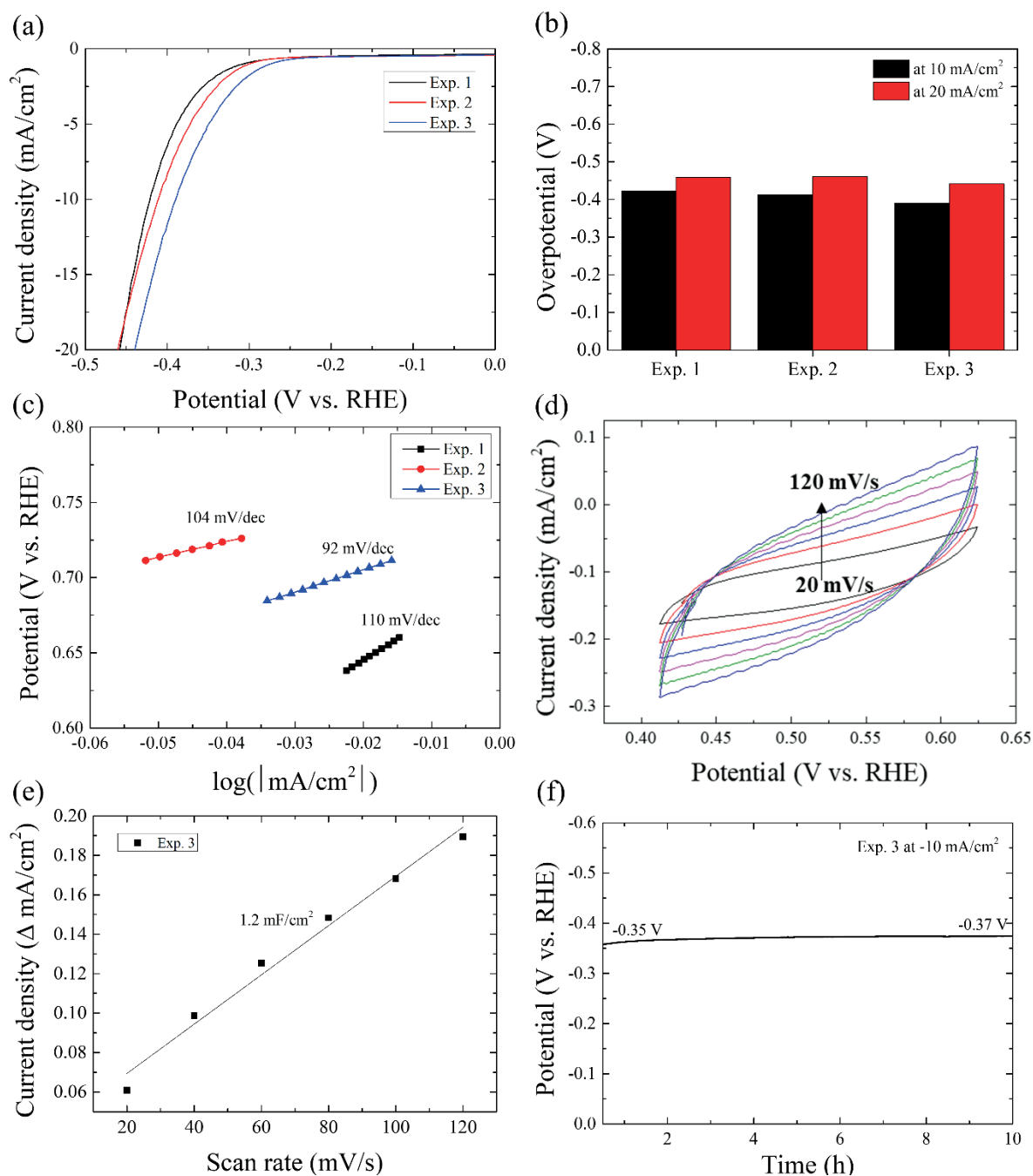
**Figure 5.3** (a) LSV graphs of OER for Exp. 1, Exp. 2, Exp.3, and glassy carbon in 1M KOH solution at scan rate and rotation rate of 10 mV/s and 1600 rpm, respectively. (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 and 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , (c) Tafel slope.



**Figure 5.4** Cyclic voltammetry (CV) measurements for OER of products: (a) Exp. 1 and (b) Exp. 3. (c) Scan rate dependence of the current density at 1.27 V vs. RHE. (d) chronopotentiometric stability curves of products from Exp. 3 at 10 mA/cm<sup>2</sup>.



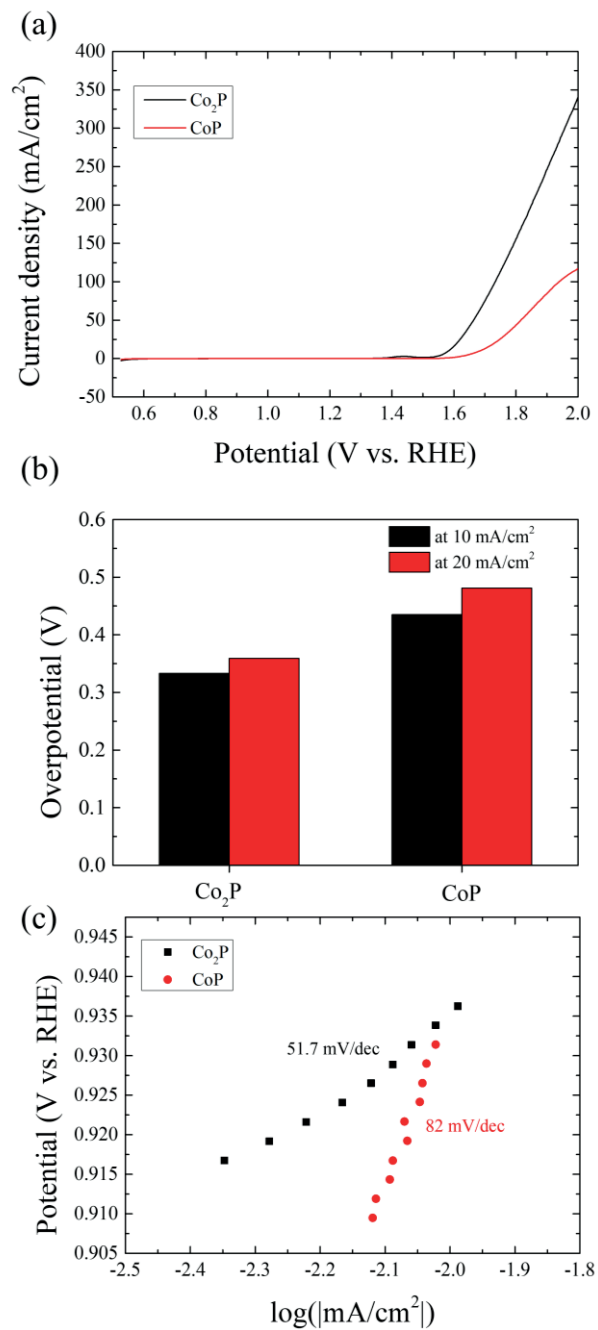
다음은 위 실험과 동일한 샘플에 대하여 수소 생산 반응 (Hydrogen evolution reaction: HER)에 대한 전기화학적 특성을 분석하였다. Figure 5.5는 HER에 대한 분석한 결과들을 보여준다. LSV 그래프를 보면 전압 (-)으로 증가함에 따라 전류 밀도가 상승하는 모습을 볼 수 있다. HER 반응에서도 OER 결과와 동일하게 입자 사이즈 가장 작은 Exp.3의 샘플이 전류 상승 속도가 빠른 것을 확인할 수 있었다. 과전압도  $10 \text{ mA/cm}^2$ 에서 389 mV로 가장 낮은 수치를 보여주었고, 반면에 Exp.1과 Exp.2는 각각 421 mV, 412 mV로 비교적 높게 나온 결과를 Figure 5.5(b)에서 확인할 수 있다. 타펠 기울기를 분석해보니 Exp.3이 92 mV/dec로 가장 좋은 성능을 보여주었고, Exp.1 (110 mV/dec), Exp.2 (104 mV/dec)로 성능이 낮은 수치를 보여주었다. 가장 좋은 성능을 보여주는 Exp.3 샘플에 대하여 CV 측정을 하였고,  $C_{dl}$ 를 계산한 결과를 각각 Figure 5.5(d,e)에 나타내었다. 이를 통해서 붕화 코발트 나노입자는 HER 반응 보다는 OER 반응이 더 활발하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 장시간 안정성 분석에서는 10 h 동안 -0.35 V에서 -0.37 V로 약간의 상승이 있었지만, 비교적 안정적인 전압 특성을 보여준다.



**Figure 5.5** (a) LSV graphs of HER for Exp. 1, Exp. 2, and Exp.3 in 1M KOH solution at scan rate and rotation rate of 10 mV/s. (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 and 20 mA/cm<sup>2</sup>, (c) Tafel slope. (d) CV graph for HER of products from Exp. 3. (e) Scan rate dependence of the current density. (f) Chronopotentiometric stability curves of products from Exp. 3 at -10 mA/cm<sup>2</sup>.

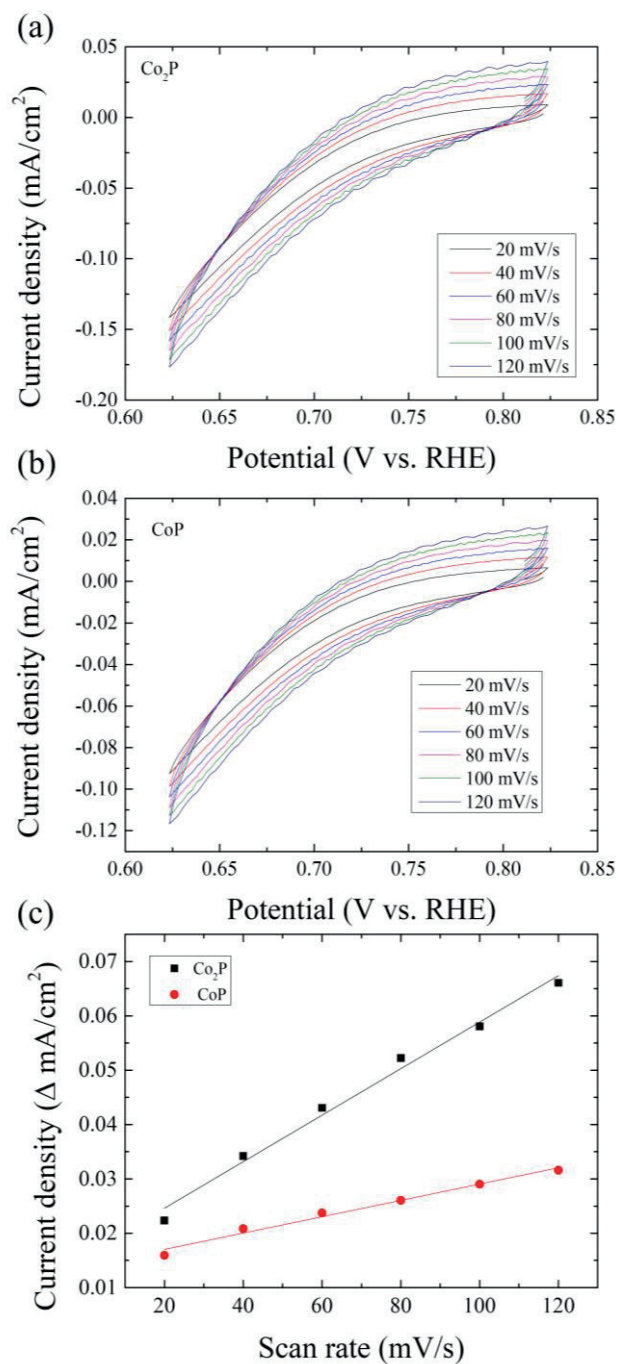
### 5.2.1 인화 코발트 나노입자

인화 코발트 나노입자 합성 실험을 통해서 원료물질 혼합비에 따라 합성되는 결정구조가  $\text{Co}_2\text{P}$  와  $\text{CoP}$  로 선택적으로 합성할 수 있다는 것을 확인하였다. 결정구조에 따라 전기화학적 특성 차이를 확인하고자  $\text{Co}_2\text{P}$  와  $\text{CoP}$  만으로 합성된  $\text{Co:P} = 3:1, 1:2$  실험 샘플을 이용하여 분석하였다. Figure 5.6(a)은 결정상에 따라 OER 반응에 대한 선형 주사 전압-전류 그래프(LSV)를 보여주고있다. 그래프를 보면  $\text{Co}_2\text{P}$  가 전압 증가에 따라 전류 증가가  $\text{CoP}$  와 비교하여 급격하게 상승하는 것을 확인할 수 있다. LSV 측정 결과를 바탕으로 각 샘플별  $10 \text{ mA/cm}^2, 20 \text{ mA/cm}^2$  지점에서 필요로 하는 과전압을 계산하였고 Figure 5.6(b)에 그래프로 나타내었다. 그래프를 보면 확연하게 과전압 차이가 나는 것을 확인할 수 있다.  $\text{Co}_2\text{P}$  의 경우에는 각 전류밀도 지점에서  $0.333 \text{ V}, 0.359 \text{ V}$  로 측정되었다. 반면  $\text{CoP}$  샘플은  $\text{Co}_2\text{P}$  보다 높은  $0.435 \text{ V}$ (at  $10\text{mA/cm}^2$ )로 비교적 높은 전압이 필요로 한다. OER 반응이 얼마나 활발하게 일어나는 지를 보여주는 지표인 타펠 기울기를 계산하여 Figure 5.6(c)에 나타내었다. 타펠 기울기는 낮은 값을 가질수록 전기화학 반응이 활발하게 일어나는 것이다. LSV 그래프와 과전압에서 뛰어난 특성을 보여준  $\text{Co}_2\text{P}$  샘플의 타펠 기울기가 가장 낮은  $51.7 \text{ mV/dec}$  가 나왔고,  $\text{CoP}$  는  $82 \text{ mV/dec}$  로 다소 높은 기울기 값이 나왔다. 위에 전기화학 결과를 토대로 동일한 물질이라도 결정상이 다르면 전기화학 특성 또한 변한다는 것을 확인하였다.



**Figure 5.6** (a) LSV graphs of OER for Co<sub>2</sub>P and CoP in 1M KOH solution at scan rate and rotation rate of 10 mV/s and 1600 rpm, respectively. (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 and 20 mA/cm<sup>2</sup>, (c) Tafel slope.

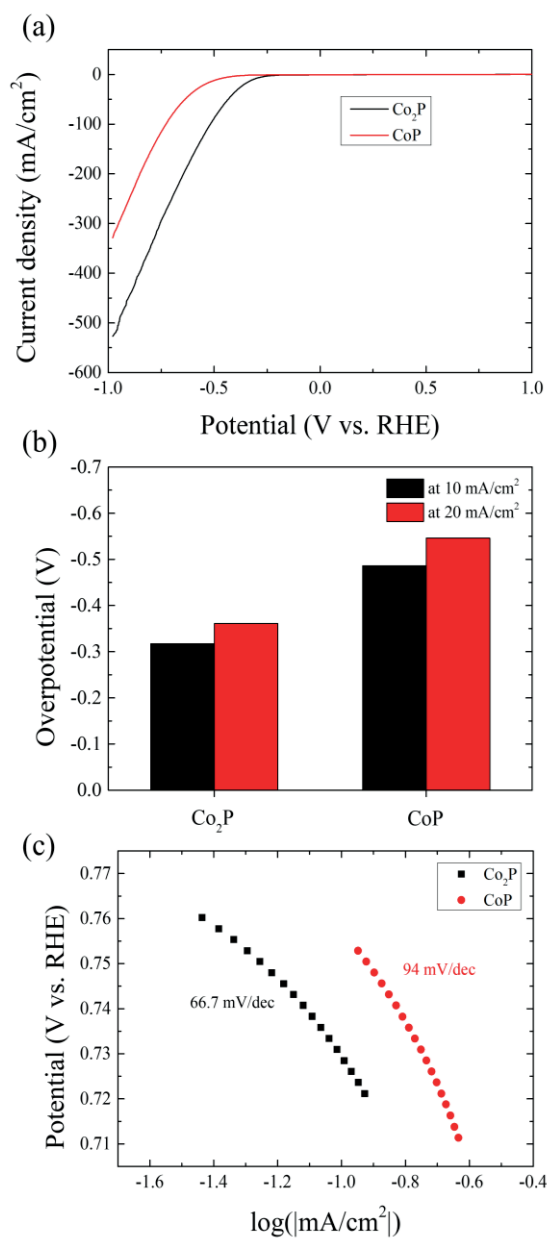
Figure 5.7은 합성된 입자의 전기화학적 활성 표면적(ECSA)을 계산하기 위해 주사 속도를 20 mV에서 120 mV/s까지 20 mV/s 간격으로 순환-전류(CV)을 측정하였다. CV 측정은 결정상에 따라 Co<sub>2</sub>P와 CoP 두 샘플에 대하여 진행하였고 측정결과를 Figure 5.7 (a,b)에 나타내었다. CV 측정 데이터 그래프에 중심 전압 위치에서 최고점과 최저점의 전류밀도차를 구하여 주사속도에 따른 변화하는 전류밀도차를 그래프로 나타내면 Figure 5.7(c)와 같다. 이 그래프의 기울기가 ECSA와 비례하는 이중층 커패시터(C<sub>dl</sub>)이다. 기울기가 클수록 활성 표면적이 증가하는 것으로 Co<sub>2</sub>P의 기울기가 CoP와 비교하여 높다는 것을 확인할 수 있다. 이는 Co<sub>2</sub>P의 샘플이 LSV, 과전압 및 타펠 기울기가 CoP 보다 뛰어난 성능을 보여줬듯이 ECSA에서도 높은 표면 활성도를 가지고 있다는 것을 확인할 수 있었다.



**Figure 5.7** Cyclic voltammetry (CV) measurements for OER of products: (a) Co<sub>2</sub>P and (b) CoP. (c) Scan rate dependence of the current density.

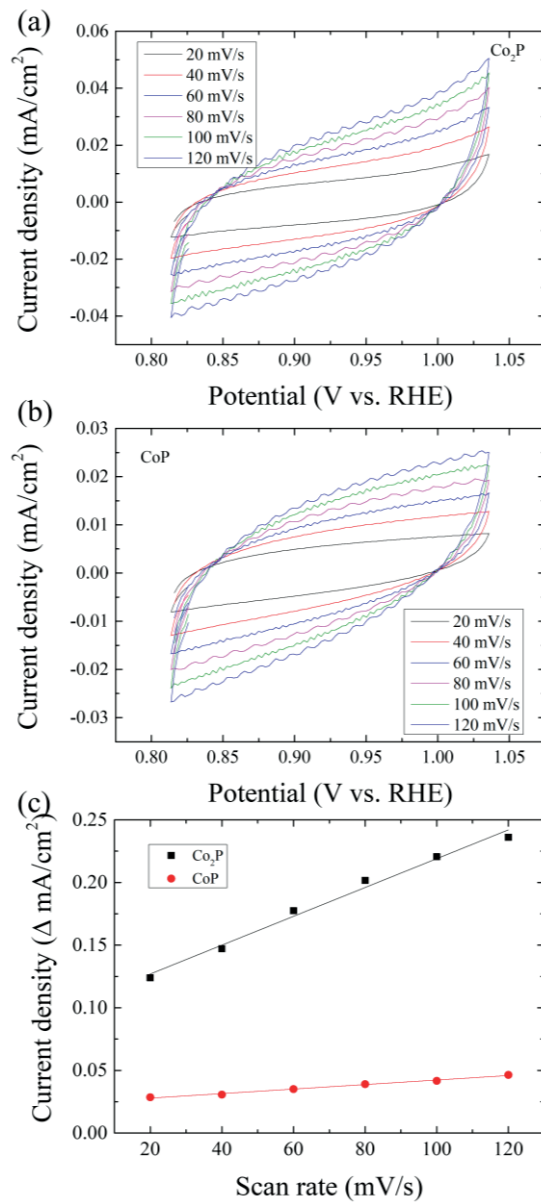
다음은 위 실험과 동일한 샘플을 이용하여 수소 생산 반응(HER)에 대한 전기화학적 특성을 분석하였다. Figure 5.8은 HER에 대한 분석 결과를 보여준다. 본 측정은 OER 측정 실험과는 다르게 (-) 전압 변화에 따라 전류밀도가 (-)값을 갖는 것을 확인할 수 있다. HER 측정 실험에서도 OER 결과와 동일하게 Co<sub>2</sub>P가 CoP보다 전류 상승 변화가 빠르다는 것을 확인하였다. Figure 5.8(b)에 나타낸 과전압 값을 보면 HER 반응시 Co<sub>2</sub>P의 경우 -0.317 V (at 10 mA/cm<sup>2</sup>)와 -0.361 V (at 20 mA/cm<sup>2</sup>)로 측정되었다. 그리고 CoP의 경우에는 -0.486 V (at 10 mA/cm<sup>2</sup>)와 -0.546 V (at 20 mA/cm<sup>2</sup>)로 Co<sub>2</sub>P의 과전압 수치와 비교하여 높은 과전압이 필요하다. 전기화학 반응의 성능 지표인 타펠 기울기를 각 샘플별로 분석한 결과를 Figure 5.8(c)에 나타내었다. LSV 및 과전압에서 좋은 특성을 보여준 Co<sub>2</sub>P가 66.7 mV/dec로 기존의 붕화 코발트(92 mV/dec)와 비교하여 뛰어난 촉매 특성을 가졌다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 CoP의 경우에는 기울기가 94 mV/dec로 비교적 높은 수치를 보였다.

HER 반응시 촉매가 코팅된 전극 표면에서 얼마나 표면 활성도를 가지고 있는지를 확인하고자 주사속도 변화에 따른 CV를 측정하였다. CV 측정 결과는 Figure 5.9(a,b)에 Co<sub>2</sub>P, CoP로 각각 따로 나타내었다. 이 그래프를 통해서 중심 전압 위치에 전류밀도 차를 구하여 주사속도에 따른 변화를 Figure 5.9(c)에 그래프로 확인할 수 있다. 기울기가 높을수록 촉매의 활성 표면적이 증가하는 것으로 Co<sub>2</sub>P의 기울기가 CoP보다 높다는 것을 확인할 수 있다. 이는 이전 실험 LSV, 과전압, 타펠 기울기에서 확인했듯이 Co<sub>2</sub>P가 높은 전기화학적 활성 표면적을 갖고 있어 우수한 특성을 보여준 것으로 판단된다.



**Figure 5.8** (a) LSV graphs of HER for Co<sub>2</sub>P and CoP in 1M KOH solution at scan rate and rotation rate of 10 mV/s and 1600 rpm, respectively. (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 and 20 mA/cm<sup>2</sup>, (c) Tafel slope.





**Figure 5.9** Cyclic voltammetry (CV) measurements for HER of products: (a) Co<sub>2</sub>P and (b) CoP. (c) Scan rate dependence of the current density.

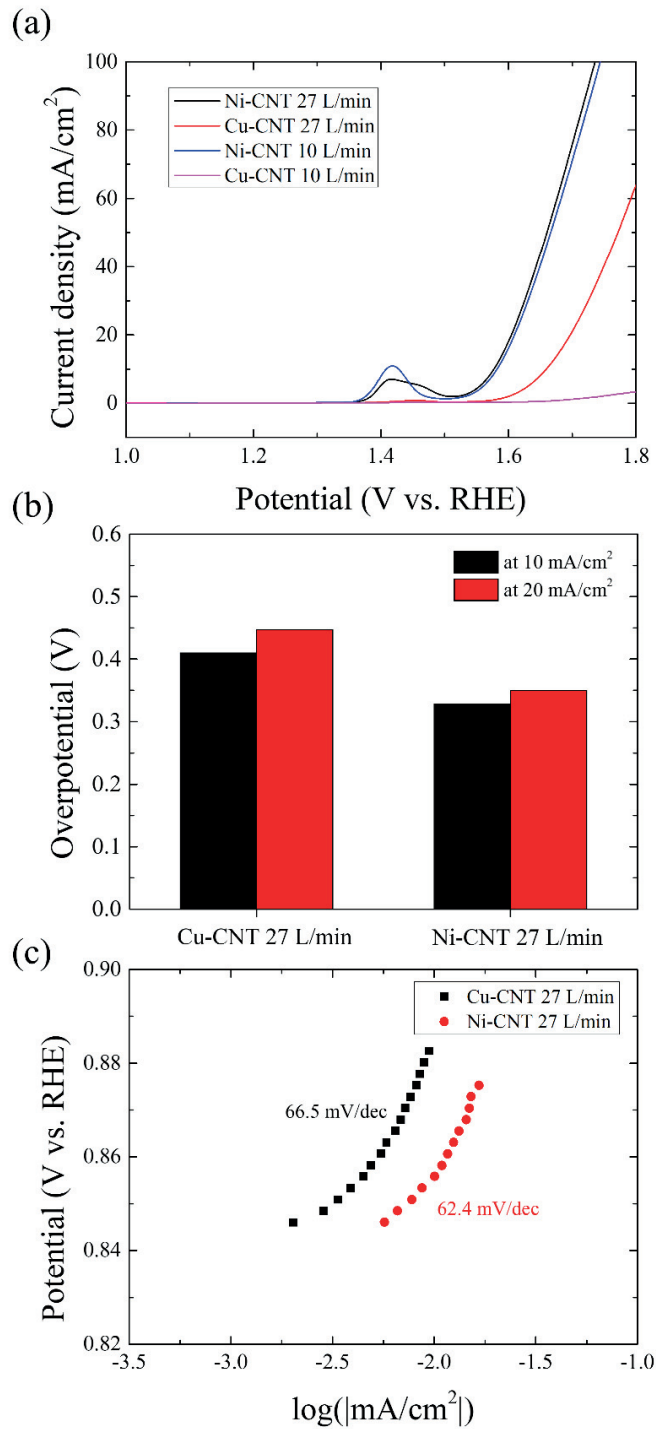
### 5.2.1 금속-CNT 나노복합재

금속-CNT 나노복합재에 대한 전기화학적 특성 평가 분석은 카운터 가스 유량 변화에 따라 합성된 샘플들 중 가장 금속-CNT 나노복합재 형태로 합성됐다고 판단되는 카운터 가스 27 L/min 유량 조건과 비교적 합성이 잘 안되었다고 여겨지는 10 L/min 조건에서 합성된 샘플만 진행하였다. 두 조건을 비교하여 실제 전기화학 특성에도 차이가 있는지를 확인하였다. 측정 방법은 이전 실험과 동일하게 진행하였다.

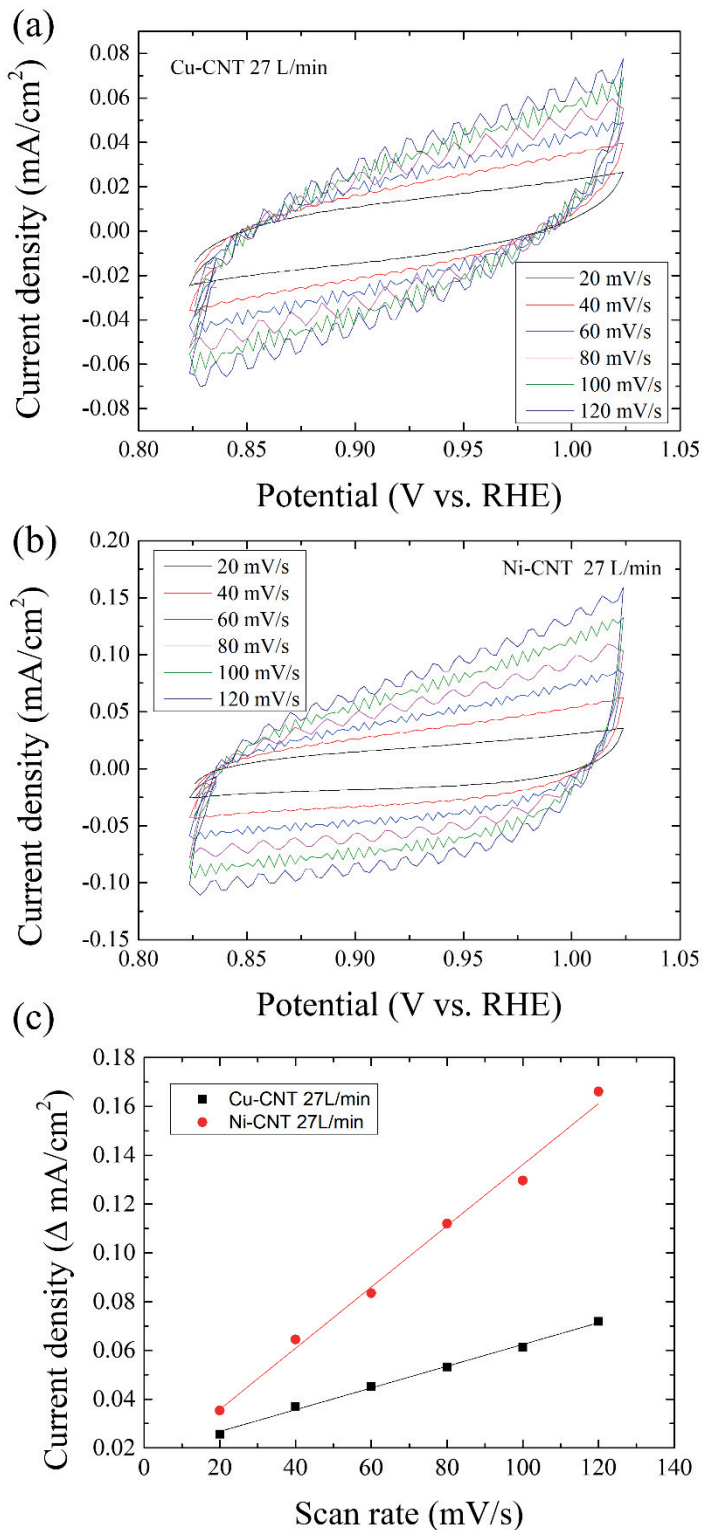
Figure 5.10(a)는 각 샘플별 OER 반응에 대한 선형 주사 전압-전류(LSV)를 분석한 그래프이다. Ni-CNT 나노복합재 샘플이 Cu-CNT 보다 빠른 전류 상승을 보여주는 것을 확인할 수 있다. 이는 OER 반응 활성이 Ni-CNT 나노복합재가 높다는 것을 보여주는 것이다. 먼저 합성 조건별로 전류 밀도를 비교해 봤을 때, 10 L/min 조건에서 합성된 샘플이 낮은 전류밀도를 보여주는 것을 확인할 수 있다. 이는 합성 시 금속입자들이 CNT 표면에 붙어 있기 보다는 Figure 4.9 와 Figure 4.13 에서 보여지는 것처럼 일반적인 나노입자로 합성되었기 때문에 CNT 가 지지체 역할을 하면서 전자 이동을 활발하게 해주지 못하여 이와 같은 결과가 나왔다고 판단된다. Figure 5.10(b)는 전류밀도 10 mA/cm<sup>2</sup> 과 20 mA/cm<sup>2</sup> 에서 각 샘플 별 과전압을 정리하여 그래프로 나타내었다. 과전압 그래프를 보면 Ni-CNT 가 0.328 V(at 10 mA/cm<sup>2</sup>), 0.350 V(at 20 mA/cm<sup>2</sup>)로 Cu-CNT 와 비교하여 낮은 전압을 갖는 것을 확인하였다. LSV 그래프를 통해서 OER 반응이 얼마나 활발하게 반응하는 지를 보여주는 지표인 타펠 기울기를 계산하여 Figure 5.10(c)에 나타내었다. 타펠 기울기는 낮은 기울기를 가질수록 전기화학 반응이 활발하다는 것을 의미한다. 각 샘플별 타펠 기울기는 Ni-

CNT(62.4 mV/dec), Cu-CNT(66.5 mV/dec)로 Ni-CNT 나노복합재가 가장 낮은 기울기를 갖는 것을 확인하였다.

나노복합재의 전기화학적 활성 표면적(ECAS)를 분석하기 위해서 주사속도를 20 mV/s 에서 120 mV/s 까지 20 mV/s 간격으로 증가시켜 CV 를 측정하였고 측정 결과는 Figure 5.11(a,b)에 나타내었다. CV 측정 그래프를 통해서 ECSA 와 비례하는 이중층 커패시터( $C_{dl}$ )를 계산하였다. 이 수치는 타펠 기울기와는 반대로 높은 기울기를 가질수록 높은 활성 표면적을 갖고 있다는 것을 의미한다.  $C_{dl}$  를 계산한 결과를 Figure 5.11(c) 이미지를 통해서 확인할 수 있다. Cu-CNT 샘플은 완만한 기울기 형태를 하고 있고, 반면에 Ni-CNT 샘플의 경우 주사속도 변화에 따라 전류밀도 상승 변화량이 크게 변화하고 있다. 이는 LSV, 과전압, 타펠 기울기 분석 결과에서 봤듯이 가장 좋은 특성을 보여주었던 Ni-CNT 샘플이 ECSA 에서도 높은 표면 활성도를 가지고 있다는 것을 확인하였다.



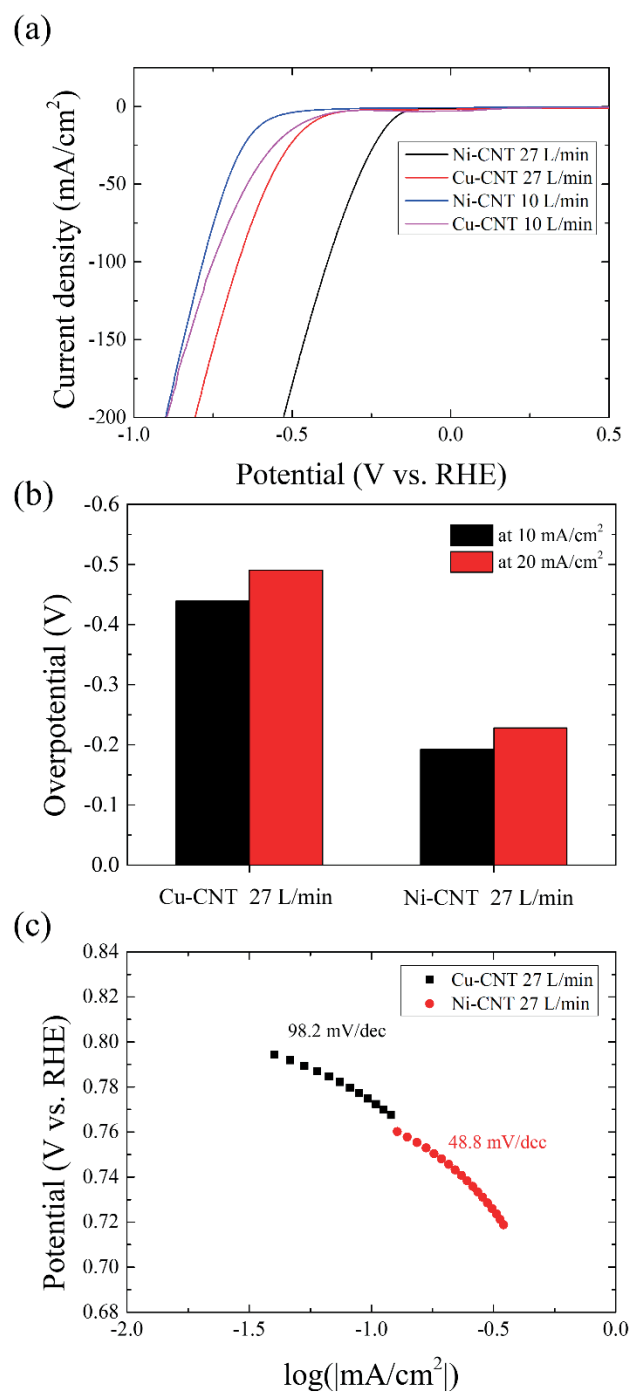
**Figure 5.10** (a) LSV graphs of OER for Cu- and Ni-CNT in 1M KOH solution at scan rate and rotation rate of 10 mV/s and 1600 rpm, respectively. (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 and 20 mA/cm<sup>2</sup>, (c) Tafel slope.



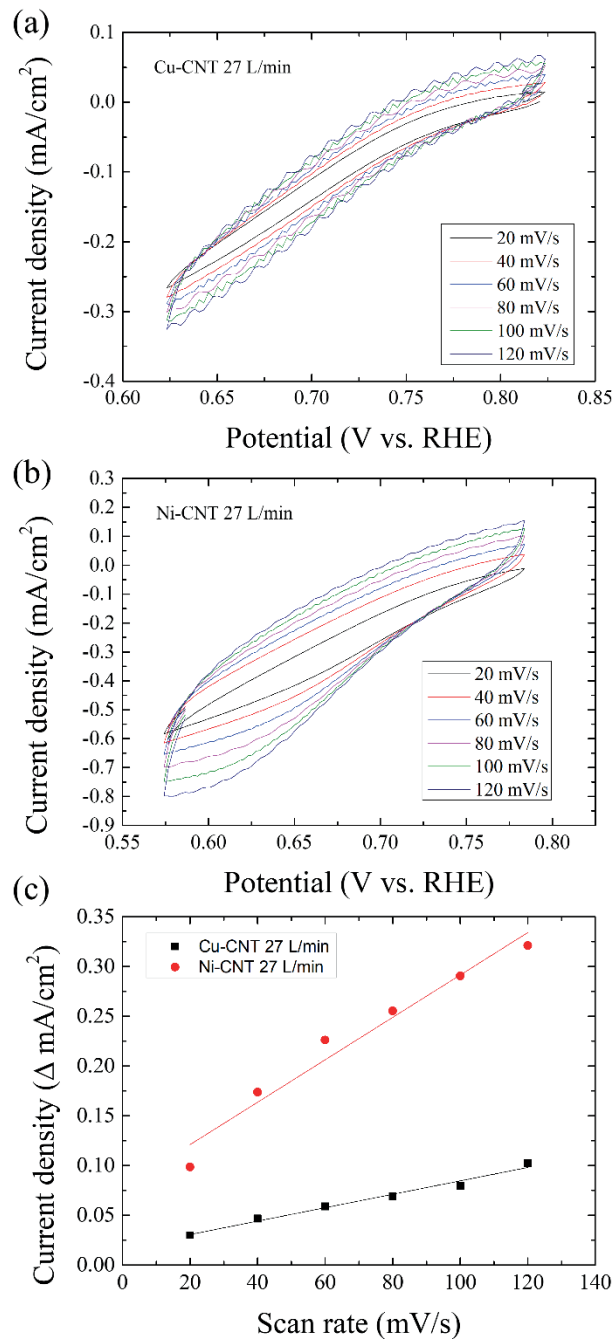
**Figure 5.11** Cyclic voltammetry (CV) measurements for OER of products: (a) Cu-CNT and (b) Ni-CNT. (c) Scan rate dependence of the current density.

다음은 위 실험과 동일한 샘플에 대하여 수소 생산 반응(HER)에 대한 전기화학적 특성을 분석하였다. Figure 5.12 는 HER 반응에 대하여 측정된 결과들을 정리한 것이다. 먼저 Figure 5.12(a) 결과 그래프를 보면 HER 반응에서 Ni-CNT 샘플이 우수한 성능을 보여주고 있으며 전압 증가에 따른 전류 상승폭이 타 샘플들과 비교하여 크다는 것을 확인할 수 있다. 그리고 OER 반응과 동일하게 카운터 유량이 10 L/min 조건에서 합성된 샘플의 성능이 20 L/min 조건과 비교하여 낮은 전류밀도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해서 과전압을 확인해 본 결과 Ni-CNT 가  $-0.192 \text{ V(at } 10 \text{ mA/cm}^2)$ ,  $-0.228 \text{ V(at } 20 \text{ mA/cm}^2)$ 로 이전 실험들 데이터와 비교하여 가장 낮은 수치를 보여주었고, 반면에 Cu-CNT 는  $-0.439 \text{ V(at } 10 \text{ mA/cm}^2)$ ,  $-0.490 \text{ V(at } 20 \text{ mA/cm}^2)$ 로 높은 과전압을 보여주었다. 이를 통해서 타펠 기울기를 분석해보니 Cu-CNT 나노복합체는  $98.2 \text{ mV/dec}$  로 붕화 코발트 수준의 성능을 보여주고 있으나 Ni-CNT 의 경우에는  $48.8 \text{ mV/dec}$  로 우수한 성능을 보여준다.

두 샘플의 전기화학적 활성 표면도 분석을 통해서 위에 실험 결과의 타당성을 분석하였다. Figure 5.13(a, b)는 각 샘플별 CV 를 측정한 그래프를 나타낸 것이다. CV 분석 그래프를 보면 Ni-CNT 의 전류 변화는 안정적으로 증가 감소하는 모습을 보이지만, Cu-CNT 의 경우에는 전류 변화가 불안정하여 곡선이 불규칙한 모습을 볼 수 있다. 이를 통해서 주사 속도에 따른 전류 변화차 변화를 Figure 5.13(c)에 그래프로 나타내었다. 두 샘플의 기울기 차가 확연하게 큰 차이가 나는 것을 확인할 수 있다. Cu-CNT 의 경우에는 완만한 기울기를 가지고 있고, 반면에 Ni-CNT 는 높은 상승 변화를 보여준다.



**Figure 5.12** (a) LSV graphs of HER for Cu- and Ni-CNT in 1M KOH solution at scan rate and rotation rate of 10 mV/s and 1600 rpm, respectively. (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 and 20 mA/cm<sup>2</sup>, (c) Tafel slope.



**Figure 5.13** Cyclic voltammetry (CV) measurements for HER of products: (a) Cu-CNT and (b) Ni-CNT. (c) Scan rate dependence of the current density.



### 5.3 전기화학 특성 비교

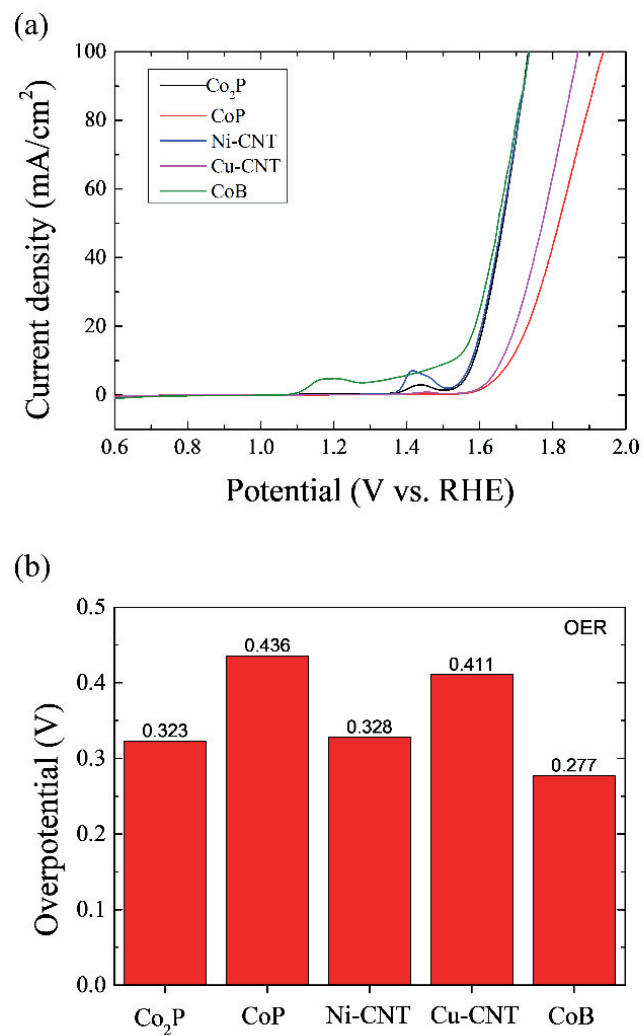
열플라즈마 공정을 통해서 합성된 총 5 종의 나노촉매에 대하여 전기화학 분석을 진행하였고 이들에 대한 특성을 비교하고자 각 반응에 대한 결과를 정리하였다. Figure 5.14 는 5 종의 OER 반응에 대한 LSV 와 과전압 수치를 보여주고 있다. 먼저 LSV 그래프를 보면 붕화 코발트 나노입자 샘플이 가장 빠른 전류 상승 변화를 보여주고 있고 그 다음으로는 Ni-CNT, Co<sub>2</sub>P, Cu-CNT, CoP 순으로 되겠다. 이를 통해서 과전압을 수치를 확인해 본 결과 붕화 코발트가 0.277 V 로 가장 낮은 수치를 기록하였고, 반면에 가장 높은 과전압을 기록한 CoP 는 0.436 V 이다. 두 샘플의 과전압 차가 대략 0.160 V 로 큰 차이가 나는 것을 확인할 수 있다.

Figure 5.15 는 HER 반응에 대한 5 종의 나노촉매 특성을 분석한 결과들을 정리한 것이다. HER 반응에서는 Ni-CNT 나노복합재가 가장 높은 전류 밀도와 빠른 전류 변화를 가진다는 것을 확인할 수 있다. OER 반응에서 가장 좋은 성능을 보여준 붕화 코발트는 3 번째 좋은 특성을 보여주었고 CoP 가 가장 낮은 전류 밀도를 발생시켰다. 이를 통해서 HER 반응에 들어가는 과전압을 계산해 본 결과 Ni-CNT 가 -0.193 으로 타 촉매 물질과 비교하여 우수한 성능을 보여주고 있다.

합성된 나노촉매 별 전기화학 분석을 통해서 타펠 기울기를 구하였고 이를 통해서 교환전류밀도(Exchange current density)를 계산하여 일반 금속 물질과 비교하였다. Table 5.1 은 일반 금속 물질과 본 연구에서 합성된 나노촉매들의 교환전류밀도를 정리한 표이다. 다양한 금속들 중에서 Pt 가 가장 높은 교환전류밀도를 보여주며, 반대로 Ni, Ag, Cu 가 가장 낮은 수치를 보여준다. 본

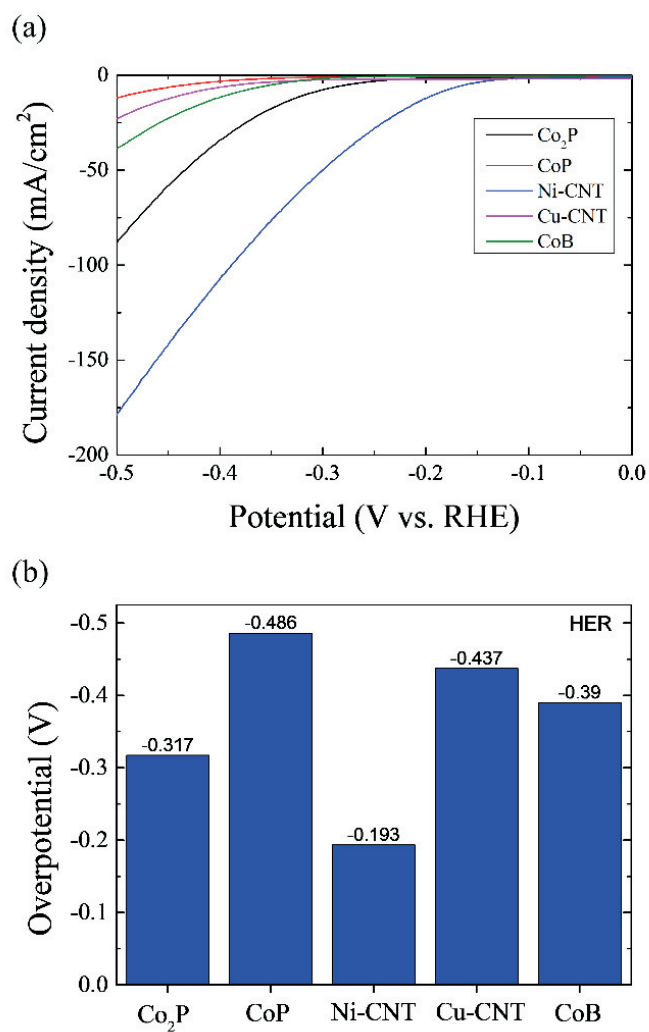
연구에서 합성된 나노촉매 중에서 붕화 코발트가 가장 높은 수치로  $4.5 \text{ A/cm}^2$ 를 기록하였고, Ni-CNT 나노복합재, 인화 코발트 나노입자, Cu-CNT 나노복합재 순으로 교환전류밀도가 감소하였다. 일반적으로 잘 알려진 희금속인 Pt 보다는 낮은 수치를 보여주지만, 일반 금속들과 비교해서는 높은 수치를 기록하였다. 특히, 순수 니켈이 교환전류밀도가  $7 \text{ A/cm}^2$  인 반면 본 연구에서 합성된 Ni-CNT 나노복합재는  $5.6 \text{ A/cm}^2$ 으로 향상된 모습을 보여주었다.

Table 5.2 는 본 연구에서 분석된 결과를 타 촉매와 비교하여 정리한 표이다. 전기화학 분석시 사용된 전해질(KOH)과 농도(pH14)가 같은 조건에서 진행된 전기화학 분석 결과들만을 조사하여 정리한 것이다. 열플라즈마 공정으로 합성된 촉매들의 전기화학적 특성은 타 촉매들과 비교하여 뛰어나거나 비슷한 수준을 보여주는 것을 확인할 수 있다. 본 실험을 제외하고는 나노촉매 합성을 화학적 합성법(습식 합성)을 이용하였다. 서론에서도 설명했듯이 나노촉매를 합성하기 위해서 주로 습식 합성법을 이용한다. 이는 다량의 용액과 장시간의 공정 시간이 필요하고 합성시 발생하는 폐액양이 많다는 단점을 가지고 있다. 이에 반해 열플라즈마를 이용한 합성은 단일 공정으로 전처리 및 후처리 공정이 필요없이 나노촉매를 합성할 수 있다는 장점을 가지고 있다.



**Figure 5.14** (a) LSV graphs of OER for nano-catalysts synthesized by thermal plasma

(b) Overpotential of the samples at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>.



**Figure 5.15** (a) LSV graphs of HER for nano-catalysts synthesized by thermal plasma  
 (b) Overpotential of the samples at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Table 5.1 Exchange current density for synthesized nano-catalysts and metals.

Material	$-\log_{10}i_0(\text{A}/\text{cm}^2)$
Pt	2.0
Rh	4.0
Cobalt boride Nanoparticles	4.5
Ni-CNT nanocomposite	5.6
Co <sub>2</sub> P	5.9
Cu-CNT	6.0
Fe, Au, Mo	6.0
Ni, Ag, Cu	7.0

Table 5.2 Comparison of the OER and HER activity at similar electrolyte for various catalysts from literature.

Material	Synthesis method	Electrolyte	Tafel slope (mV/dec.)	Ref.
Cobalt boride NP	Thermal plasma	1M KOH	OER : 49 HER : 92	This work
Cobalt phosphide NP	Thermal plasma	1M KOH	OER : 51.7 HER : 66.7	This work
Ni-CNT nanocomposite	Thermal plasma	1M KOH	OER : 62.4 HER : 48.8	This work
Cu-CNT nanocomposite	Thermal plasma	1M KOH	OER : 66.5 HER : 98.2	This work
Co <sub>2</sub> B-500	Chemical reduction	0.1M KOH 1M KOH	OER : 45 HER : 136.2	[11]
Co-Ni NP/NS	Chemical reduction	1M KOH	OER : 77 HER : 127	[48]
3D NNCNTAs	Chemical reduction	1M KOH	OER : 65	[49]
Amorphous transition metal boride	Chemical reduction	1M KOH	OER : 84	[50]
CoB/NF	Electroless plating	1M KOH	OER : 80 HER : 96	[14]
$\beta$ -Mo <sub>2</sub> C NP	Chemical reduction	1M KOH	HER : 60	
$\beta$ -Mo <sub>2</sub> C NR	Chemical reduction	1M KOH	HER : 66.2	[51]
$\beta$ -Mo <sub>2</sub> C NB	Chemical reduction	1M KOH	HER : 49.7	
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Li NP	Chemical reduction	1M KOH	OER : 42.1	[52]

NP; nanoparticles, NS: nanosheets, NR: nanorods, NB: nanobelts 3D NNCNTAs: three-dimensional Ni@[Ni<sup>(2+/3+)</sup>Co<sub>2</sub>(OH)<sub>6-7</sub>]<sub>x</sub> nanotube arrays, NF: nickel foam

## VI. 결론

본 연구는 삼중 DC 열플라즈마 시스템을 이용하여 물 분해 나노촉매를 합성하고 이들에 대한 전기화학적 특성 평가하는 연구를 진행하였다. 나노촉매 합성 실험은 방전기체 혼합가스 종류, 방전기체 주입 유량, 원료물질 혼합 비와 카운터 가스 주입 유량을 공정 변수를 두어 나노촉매 합성 실험을 진행하였다. 공정 조건 변화에 따라 합성되는 나노촉매의 특성 분석을 통하여 합성 메커니즘을 도출하였다. 그리고 합성된 나노촉매의 전기화학적 특성 평가를 통해서 물 분해 전극 촉매로써 응용 가능성을 평가하였다.

- 1) 플라즈마 방전기체로 주입되는 혼합가스 종류와 주입 유량 변화에 따라 합성되는 붕화 코발트 나노입자의 특성을 분석하였다. 방전기체로 Ar-N<sub>2</sub> 혼합가스를 사용하는 공정에서는 붕소 증기와 질소와 반응하여 h-BN이 합성되면서 붕화 코발트 나노입자를 감싸는 형태의 나노복합재가 합성되었다. 반면에 Ar-H<sub>2</sub> 혼합가스를 사용한 경우 높은 결정성을 가지는 구형의 붕화 코발트 나노입자가 합성되었다. 그리고 기체 유량 조절을 통해 합성되는 입자의 사이즈를 제어 할 수 있었다. 붕화 코발트 나노입자의 사이즈 차이에 따른 전기화학적 성능 평가를 실시하였다. 입자 사이즈가

가장 작은 형태로 합성된 Exp. 4 조건의 샘플이 OER(49 mV/dec)과 HER(92 mV/dec) 반응에서 우수한 특성을 보여주었다. 특히, 붕화 코발트의 경우 OER 반응에서 타 촉매들과 비교하여 뛰어난 성능을 보여주었다.

2) 원료물질의 혼합 비율 변화에 따라 합성되는 인화 코발트의 결정구조가 변화하였다. 원료물질의 혼합비가 Co:P=1:1인 경우 합성된 인화 코발트의 결정구조는 Co<sub>2</sub>P와 CoP로 두개의 결정상을 가지고 있다. Co의 혼합 비율이 P보다 높은 경우에는 Co<sub>2</sub>P 피크만 존재하였고, 반대로 P의 혼합 비율을 높게 한 경우에는 CoP 피크만 존재하였다. 이를 통해 원료물질 혼합 비율 변화를 통해서 선택적으로 원하는 결정상으로 합성할 수 있다는 것을 확인하였다. 이를 통해서 CoP와 Co<sub>2</sub>P 상 변화에 따른 전기화학적 특성을 평가한 결과 Co<sub>2</sub>P가 OER과 HER 반응에서 CoP보다 우수한 특성을 보여준다는 것을 확인하였다. Co<sub>2</sub>P의 각 반응에서의 타펠 기울기는 51.7 mV/dec(OER), 66.7 mV/dec(HER)를 기록하였다.

3) 나노 사이즈의 금속 입자들이 CNT 표면에 붙어있는 구조의 나노복합재를 열플라즈마 공정을 이용하여 합성하였다. 기존의 분말 주입 방식하고는 다르게 금속분말은 기존과 동일하게 위에서 아래 방향으로 고온 영역을 통과할 수 있도록 투입시킨 반면에 CNT는 카운터 가스 형태로 아래서 위로 주입되어 플라즈마 반응기 내부의 열유동을 제어하여 CNT의 손상을 최소화하고 금속 입자들이 CNT



표면에 붙어 입자로 성장할 수 있는 환경을 제공하였다. 카운터 가스 유량 변화에 따라 합성되는 분말의 특성을 분석하였고 이를 통해 최적의 합성 조건을 도출하였다. 그리고 합성된 금속-나노복합재에 대한 전기화학적 특성을 분석한 결과 Ni-CNT 나노복합재가 Cu-CNT 나노복합재 보다 우수한 성능을 보여주었다. Ni-CNT 나노복합재는 HER 반응에서 타 촉매와 비교하여 가장 우수한 48.8 mV/dec를 기록하였고 OER 반응에서는 62.4 mV/dec로 Cu-CNT(66.5 mV/dec)와 비슷한 성능을 보여주었다.

본 연구를 통해서 합성된 나노촉매들은 타 촉매들과 비교하여 우수한 특성을 보여준다는 것을 확인하였다. 이는 기존의 나노촉매를 합성하는 방식으로 열플라즈마 합성 기술의 활용 가능성을 보여주는 연구결과이다. 나노촉매를 합성하는 방식에는 주로 습식법을 이용해 왔다. 그러나 습식법은 긴 공정시간, 여러 단계의 합성 과정 및 공정 과정에서 많은 양의 폐액이 발생한다는 큰 단점을 가지고 있다. 이로 인해 나노촉매 합성 비용이 상승하게 되고 이는 수소 생산 단가를 상승시키는 요인이 된다. 본 열플라즈마 기술은 단시간의 공정 시간과 연속 생산이 가능하여 대량 생산이 가능하게 되고 이는 촉매 단가를 낮추 역할을 할 수 있을 것으로 생각된다.

향후 연구계획으로는 전기화학 반응 이후에 나노촉매의 특성이 어떻게 변화하는 지를 분석하고, 이를 통해서 전기화학 반응시 발생하는 반응 메커니즘을 분석하고자 한다. 그리고 연구실 스케일에서 진행해오던

연구를 파일럿 스케일 시스템을 구축하여 실제 개발된 촉매의 성능 유지 및 타 촉매와 비교하여 어떠한 특성이 보여지는 지를 확인하고자 한다. 특히, 현재 제주도에서 진행되고 있는 재생에너지와 연계한 물 분해를 통해서 그린수소를 생산하는 실증 연구에 본 연구에서 개발된 나노촉매의 활용 가능성을 확인하는 추가 연구를 진행할 계획이다.

## 참고문헌

- [1] S. Trasatti, Water electrolysis: Who first?, *J. Electroanal. Chem.* 476 (1999) 90-91.
- [2] A. Ursúa, L.M. Gandía, P. Sanchis, Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends, *Proc. IEEE.* 100 (2012) 410-426.
- [3] J. Masa, P. Weide, D. Peeters, I. Sinev, W. Xia, Z. Sun, C. Somsen, M. Muhler, W. Schuhmann, Amorphous Cobalt Boride (Co<sub>2</sub>B) as a Highly Efficient Nonprecious Catalyst for Electrochemical Water Splitting: Oxygen and Hydrogen Evolution, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1-10.
- [4] C. Wu, F. Wu, Y. Bai, B. Yi, H. Zhang, Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1748-1751.
- [5] W.F. Chen, K. Sasaki, C. Ma, A.I. Frenkel, N. Marinkovic, J.T. Muckerman, Y. Zhu, R.R. Adzic, Hydrogen-evolution catalysts based on non-noble metal nickel-molybdenum nitride nanosheets, *Angew. Chemie – Int. Ed.* 51 (2012) 6131-6135.
- [6] X. Zhang, J. Wang, T. Guo, T. Liu, Z. Wu, L. Cavallo, Z. Cao, D. Wang, Structure and phase regulation in Mo<sub>x</sub>C (A-MoC<sub>1-x</sub>/B-Mo<sub>2</sub>C) to enhance hydrogen evolution, *Appl. Catal. B Environ.* 247 (2019) 78-85.
- [7] C. Zhang, Z. Wang, S. Bhojate, T. Morey, B. Neria, V. Vasiraju, G. Gupta, S. Palchoudhury, P. Kahol, S. Mishra, F. Perez, R. Gupta, MoS<sub>2</sub> Decorated Carbon Nanofibers as Efficient and Durable Electrocatalyst for Hydrogen

- Evolution Reaction, *C.* 3 (2017) 33.
- [8] E.J. Popczun, C.G. Read, C.W. Roske, N.S. Lewis, R.E. Schaak, Highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles, *Angew. Chemie – Int. Ed.* 53 (2014) 5427–5430.
- [9] S. Trasatti, Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* 39 (1972) 163–184.
- [10] S. Wannakao, T. Maihom, K. Kongpatpanich, J. Limtrakul, V. Promarak, Halogen substitutions leading to enhanced oxygen evolution and oxygen reduction reactions in metalloporphyrin frameworks, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 29540–29548.
- [11] J. Masa, P. Weide, D. Peeters, I. Sinev, W. Xia, Z. Sun, C. Somsen, M. Muhler, W. Schuhmann, Amorphous Cobalt Boride (Co<sub>2</sub>B) as a Highly Efficient Nonprecious Catalyst for Electrochemical Water Splitting: Oxygen and Hydrogen Evolution, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1–10.
- [12] S. Gupta, N. Patel, A. Miotello, D.C. Kothari, Cobalt–Boride: An efficient and robust electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction, *J. Power Sources.* 279 (2015) 620–625.
- [13] J.C. Ingersoll, N. Mani, J.C. Thenmozhiyal, A. Muthaiah, Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst, *J. Power Sources.* 173 (2007) 450–457.
- [14] Z. Chen, Q. Kang, G. Cao, N. Xu, H. Dai, P. Wang, Study of cobalt boride–derived electrocatalysts for overall water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.*

43 (2018) 6076–6087.

- [15] P.C.K. Vesborg, B. Seger, I. Chorkendorff, Recent development in hydrogen evolution reaction catalysts and their practical implementation, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 951–957.
- [16] P. Krishnan, S.G. Advani, A.K. Prasad, Cobalt oxides as  $\text{Co}_2\text{B}$  catalyst precursors for the hydrolysis of sodium borohydride solutions to generate hydrogen for PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 7095–7102.
- [17] J. Masa, P. Weide, D. Peeters, I. Sinev, W. Xia, Z. Sun, C. Somsen, M. Muhler, W. Schuhmann, Amorphous Cobalt Boride ( $\text{Co}_2\text{B}$ ) as a Highly Efficient Nonprecious Catalyst for Electrochemical Water Splitting: Oxygen and Hydrogen Evolution, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1–10.
- [18] J.S. Kim, B. Kim, H. Kim, K. Kang, Recent Progress on Multimetal Oxide Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–26.
- [19] C. Liu, Y. Wen, L. Lin, H. Zhang, X. Li, S. Zhang, Facile in-situ formation of high efficiency nanocarbon supported tungsten carbide nanocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 15650–15658.
- [20] J.N. Tiwari, S. Sultan, C.W. Myung, T. Yoon, N. Li, M. Ha, A.M. Harzandi, H.J. Park, D.Y. Kim, S.S. Chandrasekaran, W.G. Lee, V. Vij, H. Kang, T.J. Shin, H.S. Shin, G. Lee, Z. Lee, K.S. Kim, Multicomponent electrocatalyst with ultralow Pt loading and high hydrogen evolution activity, *Nat. Energy.*

- 3 (2018) 773–782.
- [21] L. Dai, Y. Zhao, Q. Qin, X. Zhao, C. Xu, N. Zheng, Carbon–Monoxide–Assisted Synthesis of Ultrathin PtCu Alloy Nanosheets and Their Enhanced Catalysis, *ChemNanoMat*. 2 (2016) 776–780.
- [22] P. Fauchais, A. Vardelle, Thermal plasmas, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 25 (1997) 1258–1280.
- [23] M.I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender, Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications, Springer US, Boston, MA, 1994.
- [24] K.S. Kim, T.H. Kim, Nanofabrication by thermal plasma jets: From nanoparticles to low–dimensional nanomaterials, *J. Appl. Phys.* 125 (2019).
- [25] J. Heberlein, A.B. Murphy, Thermal plasma waste treatment, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 053001.
- [26] S. Choi, K.Y. Cho, J.M. Woo, J.C. Lim, J.K. Lee, Numerical analysis on a thermal plasma reactor for HFC–23 treatment, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) S94–S98.
- [27] M. Kim, J.H. Oh, T.H. Kim, Y.H. Lee, S.H. Hong, S. Choi, Synthesis of Metal Boride Nanoparticles Using Triple Thermal Plasma Jet System, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 6264–6270.
- [28] J.H. Oh, M. Kim, Y.H. Lee, S.H. Hong, T.H. Kim, S. Choi, Synthesis of Tungsten Carbide Nanomaterials in Triple DC Thermal Plasma Jet System, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 6277–6284.
- [29] T.H. Kim, Y.H. Lee, M. Kim, J.H. Oh, S. Choi, Thermal Flow Characteristics of the Triple Plasma Torch System for Nanoparticle Synthesis, *IEEE Trans.*

*Plasma Sci.* 47 (2019) 1-8.

- [30] K.S. Kim, T.H. Kim, Nanofabrication by thermal plasma jets: From nanoparticles to low-dimensional nanomaterials, *J. Appl. Phys.* 125 (2019).
- [31] 홍승현, 실리콘-탄소나노튜브 나노복합체의 열플라즈마 합성 및 리튬이온 배터리 음극재로써 전기화학적 특성, 제주대학교 대학원, 석사학위논문 (2021).
- [32] S. Choi, L.D.S. Lapitan, Y. Cheng, T. Watanabe, Synthesis of cobalt boride nanoparticles using RF thermal plasma, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 365-371.
- [33] P.K. Liao, K.E. Spear, The B-Co (Boron-Cobalt) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 9 (1988) 452-457.
- [34] K.S. Kim, C.T. Kingston, A. Hrdina, M.B. Jakubinek, J. Guan, M. Plunkett, B. Simard, Hydrogen-catalyzed, pilot-scale production of small-diameter boron nitride nanotubes and their macroscopic assemblies, *ACS Nano.* 8 (2014) 6211-6220.
- [35] C.M. Lee, S.I. Choi, S.S. Choi, S.H. Hong, Synthesis of boron nitride nanotubes by arc-jet plasma, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 166-170.
- [36] V.L. Solozhenko, V.Z. Turkevich, W.B. Holzapfel, Refined Phase Diagram of Boron Nitride, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 2903-2905.
- [37] E.H. Ko, T.H. Kim, S. Choi, and D.W. Park Synthesis of Cubic Boron Nitride Nanoparticles from Boron Oxide, Melamine and  $\text{NH}_3$  by Non-Transferred Ar- $\text{N}_2$  Thermal Plasma, *J. Nanoparticle Nanotechnol.* 15 (2015) 8515-8520.
- [38] M. Kim, Y.H. Lee, J.H. Oh, S.H. Hong, B. Il Min, T.H. Kim, S. Choi,

- Synthesis of boron nitride nanotubes using triple DC thermal plasma reactor with hydrogen injection, *Chem. Eng. J.* 395 (2020) 125148.
- [39] E. Diagram, The Co-P (Cobalt-Phosphorus) System, *Alloy Phase Diagrams* 11, (1990) 555-560.
- [40] B. Il Min, T.H. Kim, S. Choi, Estimate of the Cathodic Arc Spot Size in a Nontransferred Arc Plasma Torch by Comparing the Results of a Numerical Analysis with the Experimental Results, *J. Korean Phys. Soc.* 74 (2019).
- [41] S. CHOI, J.M. PARK, W.T. JU, S.H. HONG, Effects of Constrictor Geometry, Arc Current, and Gas Flow Rate on Thermal Plasma Characteristics in a Segmented Arc Heater, *J. Therm. Sci. Technol.* 6 (2011) 210-218.
- [42] J. Ko, T.H. Kim, S. Choi, Numerical analysis of thermal plasma scrubber for  $CF_4$  decomposition, *Plasma Sci. Technol.* 21 (2019)064002.
- [43] T.H. Kim, S. Choi, D.W. Park, Numerical simulation on the influence of water spray in thermal plasma treatment of  $CF_4$  gas, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 509-514.
- [44] 홍상희 외, 산업용 열플라즈마 발생기의 최적 설계제작 기술, 국가지정연구실사업, 과학기술부 (2005).
- [45] B.I. Min, D.K. Dinh, D.H. Lee, T.H. Kim, S. Choi, Numerical modelling of a low power non-transferred arc plasma reactor for methane conversion, *Plasma Sci. Technol.* 21 (2019)064005.
- [46] J. Ko, T.H. Kim, S. Choi, Numerical Simulation of Cement Kiln Combined with Thermal Plasma for  $SF_6$  Pyrolysis, *Appl. Sci. Converg. Technol.* 28 (2019) 93-100.



- [47] S. Choi, K.S. Choi, D.W. Park, T. Watanabe, Numerical investigation on counter flow injection of waste gas into thermal plasma jet, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* 6 (2012) 68–73.
- [48] S. Li, Y. Wang, S. Peng, L. Zhang, A.M. Al–Enizi, H. Zhang, X. Sun, G. Zheng, Co–Ni–Based Nanotubes/Nanosheets as Efficient Water Splitting Electrocatalysts, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1–7.
- [49] Z. Zhao, H. Wu, H. He, X. Xu, Y. Jin, A high–performance binary Ni–Co hydroxide–based water oxidation electrode with three–dimensional coaxial nanotube array structure, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 4698–4705.
- [50] Y. Yang, L. Zhuang, T.E. Rufford, S. Wang, Z. Zhu, Efficient water oxidation with amorphous transition metal boride catalysts synthesized by chemical reduction of metal nitrate salts at room temperature, *RSC Adv.* 7 (2017)32923–32930.
- [51] S. Jing, L. Zhang, L. Luo, J. Lu, S. Yin, P.K. Shen, P. Tsiakaras, N–Doped Porous Molybdenum Carbide Nanobelts as Efficient Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 533–540.
- [52] G. Ou, F. Wu, K. Huang, N. Hussain, D. Zu, H. Wei, B. Ge, H. Yao, L. Liu, H. Li, Y. Shi, H. Wu, Boosting the Electrocatalytic Water Oxidation Performance of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles by Surface Defect Engineering, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 3978–3983.