(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0040609
(43) 공개일자 2021년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/461 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/46109 (2013.01)
C02F 1/4618 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0123053
(22) 출원일자 2019년10월04일
심사청구일자 2019년10월04일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
백경호
대전광역시 서구 둔산남로 127, 305동 1101호(둔산동, 목련아파트)
강상운
대전광역시 유성구 유성대로783번길 38, 102동 1402호(장대동, 월드컵패밀리타운)
(74) 대리인
김원준

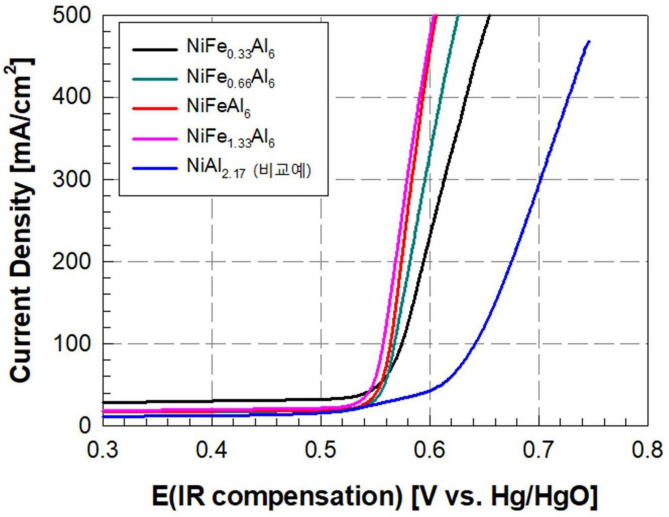
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 Ni-Fe-Al 촉매층이 형성된 알칼리 수전해용 양극 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 산소발생 반응에 대한 과전압이 낮고 알칼리 수용액에서 내구성이 우수하며, 비표면적이 넓어 산소발생 활성이 우수한 알칼리 수전해용 양극 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전도성 기재의 표면에 다공성 Ni-Fe-Al 합금 촉매층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
C02F 2001/46142 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	G032193123
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	상용 모재 기반 알카라인 수전해 전극 제조 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국에너지기술연구원
연구기간	2019.06.01 ~ 2019.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

전도성 기재의 표면에 다공성 Ni-Fe-Al 합금 촉매층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 Ni-Fe-Al 합금 촉매층은 (Ni, Fe)Al 상과 $(Ni, Fe)_3Al$ 상을 포함하는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 Ni-Fe-Al 합금 촉매층 중 Ni : Fe : Al의 원자비는 30~52 : 11~26 : 22~41인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극.

청구항 4

(A) 전도성 기재의 표면에 용사코팅에 의해 Ni-Fe-Al 합금 코팅층을 형성하는 단계; 및

(B) 상기 코팅층이 형성된 기재를 알칼리 수용액으로 처리하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 (A) 단계는 Ni : Fe : Al의 원자비가 1 : 0.2~1.5 : 2~8인 분말소재를 사용하여 용사코팅하는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극의 제조방법.

청구항 6

청구항 4 에 있어서,

상기 (A) 단계에 형성된 Ni-Fe-Al 합금 코팅층의 두께는 50~300 ㎛인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극의 제조방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 (B) 단계의 알칼리 수용액 처리는 10~30 중량%의 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 수용액으로 50~100℃에서

12~100 시간 처리하는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극의 제조방법.

청구항 8

(A) Ni, Fe 및 Al의 금속 또는 합금 분말의 혼합물을 액상 용매에 투입하여 밀링에 의해 1.0~5.0 ㎛ 범위의 미세입자로 파쇄 및 혼합하는 단계;

(B) 상기 혼합액에 분산제와 바인더를 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계; 및

(C) 상기 슬러리를 사용하여 원심분무건조에 의하여 마이크론 크기의 액적으로 분사하고 고온으로 건조하여 과립분말을 제조하는 단계;

를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 Ni-Fe-Al 합금 용사코팅재.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 용사코팅재의 입도는 10~100 ㎛인 것을 특징으로 하는 용사코팅재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산소발생 반응에 대한 과전압이 낮고 알칼리 수용액에서 내구성이 우수하며, 비표면적이 넓어 산소발생 활성이 우수한 알칼리 수전해용 양극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수전해는 전기를 이용하여 물로부터 산소와 수소를 제조하는 방법으로, 제조방법에 따라 고분자전해질 수전해, 알칼리 수전해, 고체 산화물을 이용한 고온 수증기 수전해로 나뉘어진다. 이 중 알칼리 수전해는 실증된 기술로서 주목을 받고 있다.

[0003] 구체적으로 알칼리 수전해는 20~30 중량% KOH 혹은 15~20 중량% NaOH의 고농도 알칼리 전해액과, 수산화 이온인 OH- 만을 선택적으로 통과시키는 전해질 막, 수소와 산소를 각각 발생시키는 음극과 양극으로 이루어진 셀을 사용하여 150℃ 이하의 저온에서 수소를 생산한다. 전해액에 전기에너지를 인가하면 음극에서는 물이 전기분해되어 수소가스와 수산화 이온을 생성하며, 생성된 수산화 이온은 전해질 막을 통하여 양극으로 전달되어 산소와 물을 생성한다. 알칼리 수전해는 제조 공정 장치가 비교적 간단하고 저가의 비귀금속계 재료를 전극으로 사용하고 저가의 전해질막을 사용할 수 있기 때문에, 타 수전해 공정과 비교하여 경제성과 내구성이 높고 대용량화가 가능하다는 장점이 있다.

[0004] 알칼리 수전해의 양극에서 일어나는 산소 발생 반응의 효율은 과전압과 반응 속도에 의해 결정된다. 알칼리 수전해 시 양극에서의 산소 발생 반응은 음극에서의 수소 발생 반응에 비하여 상대적으로 느리다. 물의 이론적 분해전압은 1.229 eV 이지만, 전해장치의 저항, 용액 내부에서의 기포의 생성, 전해액에서 양극과 음극 사이의 이온 이동과 관련한 저항 등으로 인하여 실제로는 더 높은 전압이 요구된다. 수전해 시 과전압이 높으면 그에 해당하는 전기 에너지가 열로 손실되므로 수전해 전극은 산소 또는 수소 발생에 대해 과전압이 낮아야 한다. 이에 고활성을 갖는 촉매 전극의 개발을 위한 다양한 시도가 진행되고 있다.

[0005] 알칼리 수전해용 양극으로는 양극 산화반응에 안정한 귀금속계 산화물인 RuO_2이나 IrO_2 그리고 이들에 비귀금속계 산화물을 혼합한 복합 산화물이 주를 이룬다. 그러나 산화물계 촉매는 금속에 비하여 높은 전기 비저항을 가지기 때문에 이들을 전기전도도가 높은 금속 지지체에 얇게 코팅하여 전극으로 사용한다. 이로 인하여 산소발생속도가 높은 조건에서 장시간 사용하는 경우 촉매 입자의 탈락이 발생하며 촉매 전극의 수명이 단축되는 문제점이 있다.

[0006] 대표적인 비귀금속계의 금속 촉매로는 알칼리 수용액에서 부식 저항성이 우수한 니켈을 들 수 있다. 니켈은 음극에서의 수소발생반응에 대해서는 비교적 우수한 촉매 특성을 가지지만, 양극의 산소발생반응에 대해서는 낮은

촉매 특성으로 인하여 높은 과전압을 가지는 문제점이 있다. 니켈에 철을 첨가한 촉매 전극은 철의 높은 산화가로 인하여 산소발생반응에서 우수한 촉매 특성을 나타낸다(비특허문헌 1~3). 대한민국 등록특허 제10-1721842호는 니켈 전극 지지체에 도금 또는 화학적 용액 성장법으로 코팅하여 감소된 산소발생반응 과전압을 가지는 니켈-철 수산화물 촉매 전극을 게시하고 있다. 그러나 니켈-철 수산화물 촉매는 고온-고농도 알칼리 수용액에서 양극 전극으로 장시간 작동 시에 철 원소의 용출로 인하여 촉매활성의 저하를 초래한다. 또한 전해액으로 용출된 철 이온은 음극의 수소발생전극 표면에 증착되어 음극 촉매의 활성을 더욱 감소시킨다. 일본 등록특허 제06208992호는 수전해 시에 철의 용출을 방지하는 방안으로 니켈-철 합금에 탄소를 첨가한 산소발생용 합금 전극과 그 제조방법인 도금법을 게시하고 있다. 그러나 상기 도금법으로 제조된 코팅층은 두께가 얇고 치밀한 미세구조를 가지므로 전극의 비표면적이 작은 단점이 있다.

[0007] 전극의 활성은 전극 물질이 가지는 고유한 촉매 특성과 함께 반응면적과 관련된 전극의 비표면적에 의해 좌우된다. 따라서 니켈-철 기반 촉매 전극의 산소발생반응을 촉진하고 장시간 내구성을 확보하기 위하여서는, 니켈-철 고유의 촉매 특성을 유지하거나 더욱 향상시키면서 알칼리 수용액에서 철의 용출을 억제할 수 있는 새로운 합금 촉매와 넓은 비표면적을 갖는 다공성 구조의 촉매 코팅층을 형성할 수 있는 제조공정을 개발하는 것이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1721842호

(특허문헌 0002) 일본 등록특허 제06208992호

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) M. Gong, H. Dai, "A mini review on NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts". Nano Research, (2014) 8. 23-39.

(비특허문헌 0002) R. Solmaz, G. Kardas, "Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis". Electrochim. Acta (2009) 54, 3726-3734.

(비특허문헌 0003) F. J. Perez-Alonso, C. Adan, S. Rojas, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, "Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium". Int. J. Hydrogen Energy, (2014) 39, 5204-5212.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 산소발생반응에 대한 과전압이 낮고 다공성 구조로 인하여 비표면적이 넓어 촉매 활성이 우수하여, 알칼리 전해액에서 부식 저항성이 높아 내구성이 우수한 알칼리 수전해용 양극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 발명은 상기 알칼리 수전해용 양극을 제조하는 방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 알칼리 수전해용 양극의 촉매층인 합금 코팅층의 형성에 유용한 용사코팅재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 전도성 기재의 표면에 다공성 Ni-Fe-Al 합금 촉매층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극에 관한 것이다.

[0014] 알칼리 수전해용 양극(anode)은 알칼리 수전해 시 산소발생이 일어나는 전극으로, 본 발명에 의한 알칼리 수전

해용 양극은 산소발생에 대한 과전압이 낮고, 다공성 구조로 인하여 비표면적이 높아 산소발생반응에 우수한 촉매활성을 나타낸다. 더욱이 내구성이 우수하여 장시간 사용시에도 촉매활성을 유지할 수 있다.

[0015] 본 발명의 알칼리 수전해용 양극에서 상기 Ni-Fe-Al 합금 촉매층에는 (Ni, Fe)Al 상과 $(Ni, Fe)_3Al$ 상을 포함하는 것으로, 알칼리 전해질에서 안정하여 종래 Ni-Fe계 촉매에서 Fe이 용출되는 것을 방지하여 내구성을 향상시킨다. 또한, 합금층에서 $(Ni, Fe)_3Al$ 분율이 증가할수록 산소발생반응에 대한 촉매활성이 우수하였다.

[0016] 본 발명에서 상기 전도성 기재는 통상적으로 알칼리 수전해용 양극의 제조에 사용되는 것이라면, 어떠한 것이라도 사용할 수 있다. 예를 들어, 니켈 또는 스테인레스강 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 기재의 표면에 코팅된 촉매층의 구성에 특징이 있는 것으로, 기재 자체에 관한 것은 아니므로 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0017] 상기 Ni-Fe-Al 합금 촉매층 중 Ni : Fe : Al의 원자비는 30~52 : 11~26 : 22~41인 것이 바람직하다. Al의 함량이 너무 높은 경우에는 촉매활성이 감소하였으며, Fe의 함량이 너무 높으면 내식성이 증가하여 내구성이 저하된다.

[0018] 촉매층의 다공성은 촉매 활성을 결정하는 하나의 요인으로, Ni-Fe-Al 합금 촉매층의 비표면적은 30 m^2/g 이상인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 50 m^2/g 이상인 것이 좋다. 하기 실시예에 구체적으로 기재하지는 않았으나, 대표적으로 $NiFeAl_6$ 촉매 전극층은 70 m^2/g 이상의 비표면적을 나타내었다. 비표면적이 높을수록 수전해 과정에서 촉매활성이 높으므로, 바람직한 비표면적의 상한을 설정하는 것은 의미가 없을 것이다.

[0019] 본 발명은 또한 (A) 전도성 기재의 표면에 용사코팅에 의해 Ni-Fe-Al 합금 코팅층을 형성하는 단계; 및 (B) 상기 열처리된 기재를 알칼리 수용액으로 처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극의 제조방법에 관한 것이다.

[0020] 이하 각 단계를 상세히 설명한다.

[0021] 상기 (A) 단계는 전도성 기재의 표면에 용사코팅에 의해 Ni-Fe-Al 합금 코팅층을 형성하는 단계이다.

[0022] 전술한 바와 같이 상기 본 단계의 상기 전도성 기재로는 통상 알칼리 수전해용 전극에 사용되는 기재를 사용할 수 있으며, 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0023] (A) 단계에 형성된 Ni-Fe-Al 합금 코팅층에서 Ni은 산소발생반응의 기본 촉매로 작용하며, Fe은 산소발생반응에 대한 Ni의 촉매활성을 향상시킨다. Al은 알칼리 전해질 용액에서 화학적으로 안정한 (Ni, Fe)Al과 $(Ni, Fe)_3Al$ 상을 형성하여 종래 Ni-Fe계 촉매의 내구성을 향상시키며, 과량의 Al은 하기 (B) 단계에서 알칼리 수용액에 용출되어 촉매층에 다공성을 부여한다.

[0024] 용사코팅은 분말형태의 재료를 화염이나 플라즈마 등 고온의 열원을 이용하여 용융상태로 만들어 분사하여 코팅하는 것으로, 진공 플라즈마 용사, 대기 플라즈마 용사, 고속화염 용사, 화염용사 또는 저온 분사 등을 사용할 수 있으며, 특정 용사방법에 제한되는 것은 아니다. 다만, 코팅공정의 비용, 작업의 용이성과 코팅층의 기공도를 고려하면, 대기 플라즈마 용사가 더욱 바람직하다. 대기 플라즈마 용사는 기판으로 유입되는 열의 제어가 용이하고, 상대적으로 낮은 열이 유입되기 때문에 기판의 열변형을 최소화할 수 있다. 또한, 대면적 코팅이 가능하고, 코팅층 두께 조절이 용이하며, 코팅층과 기판간의 강한 접합력을 형성하며, 공정조건의 최적화를 통하여 코팅층의 기공/미세결함의 제어가 가능한 특징이 있다.

[0025] 이때 전도성 기재와 Ni-Fe-Al 합금 코팅층과의 밀착력을 높이기 위하여 용사코팅 전에 전도성 기재의 표면조도(Ra)가 0.5~5.0 ㎛가 되도록 조면화 처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는 전도성 기재의 표면조도가 2.0~3.0 ㎛인 것이 좋다. 표면조도가 너무 높으면 조면화 처리 과정에서 전도성 기재에 손상과 변형을 발생시킬 수 있으며, 표면조도가 너무 낮으면 조면화 처리 효과를 발휘하지 못한다. 조면화 처리 방법으로는 블라스팅 처리와 산을 이용한 화학적 식각을 예로 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 블라스팅 처리 시에는 전도성 기재의 변형을 유발하지 않도록 입도와 압력을 조절하는 것이 좋다.

[0026] 본 단계에 의해 형성되는 Ni-Fe-Al 코팅층의 화학적 조성은 용사코팅에 사용되는 분말소재의 화학적 조성에 의해 결정된다. Ni-Fe-Al 분말소재의 화학적 조성은 본 발명의 효과를 구현하기 위하여 Ni : Fe : Al의 원자비가 1 : 0.2~1.5 : 2~8인 것이 바람직하다. 상기 Ni-Fe-Al 합금 코팅층의 두께는 용사코팅 조건과 시간에 따라 용이하게 제어할 수 있으며, 50~300 ㎛의 두께로 형성하는 것이 바람직하다. 코팅층의 두께가 너무 얇으면 후속

알칼리 수용액 처리 단계에서 소실이 발생할 수 있으며, 두께가 너무 두꺼우면 비용이 상승할 수 있다.

[0027] 하기 실시예에서 대기 플라즈마 용사에 의해 제조되는 Ni-Fe-Al 합금 코팅층은 약 2-5 %의 기공도를 가지는 것이 일반적이지만, 본 발명에서 코팅층의 기공도를 제한하는 것은 아니다. 또한 대기 플라즈마 용사에 의해 형성된 $NiFe_xAl_y$ 코팅층은 약 10 % 이내의 산화물을 포함할 수 있으나, 수전해의 산소발생반응용 촉매 전극으로 사용하는 것에는 문제가 없다.

[0028] 상기 (B) 단계는 상기 (A) 단계에서 코팅층이 형성된 기재를 알칼리 수용액으로 처리하여, 과량의 Al 원소와 Al을 다량 함유하는 상들과 같이 알칼리 수용액에 안정하지 않은 물질들을 제거하는 단계이다. 본 단계에서 알칼리 수용액에 용해되는 물질들이 선택적으로 제거됨에 따라, Ni-Fe-Al 합금 코팅층에 다공성이 부여되어 촉매층의 비표면적이 증가함에 따라 알칼리 수전해에 의한 산소발생반응에 대해 촉매활성 역시 크게 증가한다. 또한, 전극의 제조공정에서 알칼리 수용액에 불안정한 물질들이 제거되므로, 알칼리 수전해 시 내구성 또한 향상된다.

[0029] 본 단계의 알칼리 수용액 처리는 예를 들면, 10~30 중량%의 수산화 나트륨 또는 수산화칼륨 수용액으로 50~100 ℃에서 12~100 시간 처리할 수 있다.

[0030] 알칼리 수용액에서 화학적 침출 후의 다공성 Ni-Fe-Al 촉매 코팅층은 분말소재의 화학적 조성에 따라 30-52 at%의 Ni 함량, 11-26 at%의 Fe 함량 그리고 22-41 at%의 Al 함량의 화학적 조성을 가지며, $(Ni, Fe)_3Al$과 (Ni, Fe)Al의 혼합 상으로 구성된다.

[0031] 본 발명은 또한 Ni-Fe-Al 합금 코팅층을 제조하는 데 사용될 수 있는 Ni-Fe-Al 합금 용사코팅재를 제조하는 방법을 제공한다. 보다 구체적으로, 본 발명의 Ni-Fe-Al 합금 용사코팅재는 (A) Ni, Fe 및 Al의 금속 또는 합금 분말의 혼합물을 액상 용매에 투입하여 밀링에 의해 1.0~5.0 ㎛ 범위의 미세입자로 파쇄 및 혼합하는 단계; (B) 상기 혼합액에 분산제와 바인더를 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계; 및 (C) 상기 슬러리를 사용하여 원심분무건조에 의하여 마이크론 크기의 액적으로 분사하고 고온으로 건조하여 과립분말을 제조하는 단계;를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0032] 상기 용사코팅재를 전술한 알칼리 수전해용 음극의 제조에 사용하기 위해서는 상기 (A) 단계에서 금속 또는 합금 분말의 혼합물 중 Ni : Fe : Al의 원자비는 1 : 0.2~1.5 : 2~8인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 금속 또는 합금 분말이라 함은 "Ni, Fe 또는 Al"과 같이 각각의 금속 및/또는 하기 실시예의 $NiAl_{2.17}$과 같은 Ni, Fe 및 Al으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 합금을 혼합하여 사용할 수 있음을 의미한다. 이때 초기 원료분말은 순도 99wt% 이상과 입도 5.0 ㎛ 이하인 것이 바람직하다. 입도가 작을수록 균일한 혼합물을 제조하는데 유리하나, 입도가 작아질수록 경제성이 낮으므로 1.0~5.0 ㎛의 입도를 갖는 것이 더욱 바람직하다. 파쇄된 원료 분말 그리고 바인더와 분산제를 액상 용매에서 투입하고, 볼 밀링하여 균일하게 혼합된 액상 슬러리를 만든다. 상기의 슬러리 혼합용액을 고압 가스 분무기 또는 고속으로 회전하는 디스크에 의한 원심분무기에 의하여 액적으로 분무하여 고온 분위기에서 용매를 제거함으로써 원료분말들이 응집된 과립분말 형태의 Ni-Fe-Al 합금 용사코팅재을 제조한다.

[0033] 상기 Ni-Fe-Al 합금 용사코팅재의 입도는 5~100 ㎛의 구형인 것이 바람직하다. 만일 분말의 입도가 5㎛ 보다 작거나 또는 구형의 형상이 아닌 경우에는 분말의 유동성의 저하로 용사코팅 시 균일한 분사가 어려우며, 반면에 분말입도가 100㎛보다 클 경우에는 균일한 코팅층의 형성에 문제가 있다.

[0034] 상기 원심분무건조된 과립분말의 강도가 약하여 용사공정에 사용하지 못할 경우에는, 500-1000℃의 불활성 가스 분위기 또는 진공에서 열처리를 할 수 있지만, 반드시 필요한 것은 아니다. 상기 열처리 온도가 너무 높은 경우에는 과립분말간의 소결이 일어날 수 있다.

발명의 효과

[0035] 이상과 같이 본 발명의 알칼리 수전해용 양극은 촉매층의 과전압이 낮고 다공성 구조로 인해 비표면적이 넓기 때문에 산소발생반응에 대한 촉매활성이 우수하며, 촉매 코팅층이 알칼리 수용액에서 화학적으로 안정하여 내구성이 우수하므로 알칼리 수전해에 유용하게 사용할 수 있다.

[0036] 또한 본 발명의 용사코팅재는 다양한 화학적 조성에 대해 보다 간단한 설비를 사용하여 경제적으로 균일한 분말을 제조할 수 있어, 상기 알칼리 수전해용 양극을 비롯하여 Ni-Fe-Al 합금의 용사코팅이 필요한 분야에 효율적으로 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의해 형성된 $NiFeAl_6$ 분말소재의 단면 미세조직을 보여주는 주사전자현미경 이미지.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의해 형성된 플라즈마 용사 $NiFeAl_6$ 코팅층의 단면 미세조직을 보여주는 전자현미경 이미지.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의해 형성된 다공성 $NiFeAl_6$ 코팅층의 표면 및 단면 미세조직을 보여주는 전자현미경 이미지.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의해 형성된 다공성 Ni-Fe-Al 코팅층의 X-ray 회절 스펙트럼.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의해 $NiFe_xAl_6$ 분말소재를 사용하여 제조된 다공성 코팅 전극의 산소발생반응에 대한 동전위 분극곡선을 나타내는 그래프.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의해 $NiFeAl_y$ 분말소재를 사용하여 제조된 코팅 전극의 산소발생반응에 대한 동전위 분극곡선을 나타내는 그래프.

도 7은 촉매 전극의 시간에 따른 산소발생반응에 대한 촉매특성을 보여주는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하 첨부된 도면과 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 도면과 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0039] **[실시예]**

[0040] **실시예 1 : 열용사 코팅용 $NiFe_xAl_y$ 분말소재 제조**

[0041] 열용사 코팅을 이용한 새로운 고활성 촉매 전극을 제조하기 위하여 $NiAl_{2.17}$(평균입도 23 ㎛, Yakuri Pure Chemical, 일본), Al(평균입도 3 ㎛, 고순도화학, 일본) 및 Fe(평균입도 1 ㎛, Alfa Aesar, 영국) 분말 입자를 혼합물 내 조성비가 $NiFe_xAl_6$(x = 0.33, 0.66, 1.00 또는 1.33) 또는 $NiFeAl_y$(y = 2, 4, 6 또는 8)이 되도록 칭량한 후, 10 배(v/v)의 증류수 또는 에탄올과 혼합하였다. 분말혼합용액을 고에너지 attrition milling을 이용하여 미세입자로 파쇄 하였으며, 이후 분말혼합용액에 대하여 분산제 및 바인더를 첨가하여 슬러리 용액을 제조하였다. 각기 다른 화학적 조성의 $NiFe_xAl_y$슬러리 용액은 원심분무건조장치(DJSD-1500, 동진기연)를 이용하여 평균입도 약 40 ㎛ 크기의 과립분말을 제조하였다.

[0042] 도 1은 본 발명에서 제조된 $NiFeAl_6$ 분말소재의 단면 미세조직의 주사전자현미경 이미지이다. 개개의 분무건조 과립분말은 대략 구형으로 내부에 3종, 즉 $NiAl_{2.17}$, Fe 및 Al 입자들이 분산되어 분포하고 있음을 보여준다.

[0043] **실시예 2 : 촉매 전극의 제조**

[0044] **1) 플라즈마 용사에 의한 $NiFe_xAl_y$ 코팅층 제조**

[0045] 두께 0.6 mm의 Ni 기판을 200 mesh 크기의 알루미나 입자를 이용하여 grit blasting 공정으로 약 Ra = 3 μm의 표면조도를 형성하였다. 이때 얇은 기판에 변형이 가지 않도록 3 kg/cm^2의 낮은 분사압력으로 블라스팅을 수행하였다. 블라스트 처리된 Ni 기판에 실시예 1에서 제조한 $NiFe_xAl_y$ 분말소재(x = 0.33-1.33, y = 2-8)을 사용하여 대기 플라즈마 용사 장비 SG-100(Praxair, USA)로 약 100 ㎛ 두께의 코팅층을 형성하였다. 대기 플라즈마 용사 조건은 Ar-He 플라즈마 가스를 이용하여 플라즈마 제트 출력 24 kW, 용사거리 120 mm, 분말 공급양 20 g/min 그리고 분말공급 가스압력 3.5 kg/cm^2 이었다.

[0046] 도 2는 대기 플라즈마 용사에 의해 Ni 기판에 형성된 $NiFeAl_6$ 코팅층의 단면 미세조직을 보여주는 전자현미경

이미지이다. 플라즈마 용사 $NiFeAl_6$ 코팅층은 Ni 기판과 계면분리 없이 양호한 계면접합으로 형성되었으며, 코팅층은 완전 용융된 splat 적층과 함께 일부 미용융/부분용융 액적과 기공 그리고 splat 경계기공으로 이루어져 있었다. 일부 영역에서 산화물이 발견되었으나 그 양은 1-2 부피% 이내로 매우 낮아 알칼리 수전해용 전극의 전기전도도에는 큰 영향을 미치지 않는 수준이었다.

[0047] 다른 조성의 분말소재를 사용한 경우에도, 플라즈마 스프레이 $NiFe_xAl_y$ 코팅층은 $NiFeAl_6$ 코팅층과 유사한 미세조직으로 이루어져 있었다.

[0048] **2) $NiFe_xAl_y$ 코팅층의 화학적 침출**

[0049] 상기 1)에서 플라즈마 용사에 의해 제조된 $NiFe_xAl_y$ 코팅층을 형성시킨 Ni 기판을 80℃의 알칼리 수용액(30% KOH + 10%K·Na·tartrate hydrate)에 24시간 이상 동안 담지하여 Al 합금원소의 화학적 침출을 실시하였다.

[0050] 도 3은 알칼리 수용액에서 화학적 침출 후의 $NiFeAl_6$ 코팅층의 표면(위) 및 단면(아래) 미세조직의 전자현미경 이미지이다. 도 3에서 확인할 수 있듯이, 알칼리 수용액에 의한 화학적 침출에 의하여 용사 코팅층에 많은 표면 결함이 형성되었으며 또한 코팅층 내부 전반에 걸쳐 기공이 많은 미세구조가 형성되었다. 알칼리 수용액은 플라즈마 용사 코팅층의 splat 경계 기공층을 따라 코팅층 내부로까지 침투하여 Al-rich 상들로부터 Al 원소의 선택적 침출을 통하여 코팅층의 기공도를 크게 증가시키는 것으로 사료된다.

[0051] 화학적 침출 후의 $NiFe_xAl_y$ 코팅층에서 Ni : Fe : Al의 원자비를 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)로 측정하여 비교하였다. $NiFe_xAl_6$ 분말소재를 사용한 코팅층은 분말소재의 Fe 함량 (x)이 0.33에서 1.33으로 증가함에 따라, 화학적 침출 후 코팅층에서의 Ni 대비 Fe 합금원소의 비율(at%)이 20%에서 60%까지 증가하였으며, 약 27-41 at%의 Al 함량을 나타내었다. $NiFeAl_y$ 분말소재를 사용한 코팅층에서는, 분말소재의 Al 함량 (y)가 2에서 8로 증가함에 따라, 화학적 침출 후 코팅층에서의 Ni 대비 Fe 합금원소의 비율(at%)은 45%-54% 범위로 비교적 일정하였으며, Al 함량은 오히려 41 at%에서 22 at%로 감소하였다. 이는 플라즈마 스프레이 코팅층 중 Al 함량이 증가함에 따라 화학적 침출단계에서 더 많은 Al 합금원소가 침출되며, 결과적으로 비표면적이 높은 다공성 촉매 코팅층으로 변환됨을 의미한다.

[0052] 도 4는 알칼리 수용액에서 화학적 침출 후의 다공성 Ni-Fe-Al 촉매 코팅층의 X-ray 회절 분석 결과이다. 도 4는 화학적 침출 후 다공성 Ni-Fe-Al 촉매 코팅층이 금속계 화합물인 (Ni, Fe)Al 상과 $(Ni, Fe)_3Al$ 상으로 이루어져 있음을 보여준다. 코팅층 형성에 사용된 $NiFe_xAl_6$ 분말소재 중 Fe 함량이 증가함에 따라, 화학적 침출 후 (Ni, Fe)Al 상 대비 $(Ni, Fe)_3Al$ 상의 분율이 증가하였다. $NiFeAl_y$ 분말소재를 사용한 코팅층에서는, Al 함량이 증가함에 따라 화학학 침출 후 (Ni, Fe)Al 상 대비 $(Ni, Fe)_3Al$ 상의 비율이 증가하여 Al 함량이 증가함에 따라 Al 함량이 오히려 감소한 EDS 결과와 일치하였다.

[0053] **실시예 3 : 다공성 Ni-Fe-Al 촉매 코팅층의 산소발생전극 특성 평가**

[0054] 실시예 2에 의해 제조된 다공성 Ni-Fe-Al 촉매 코팅층의 산소발생전극 특성을 평가하기 위하여 알칼리 수용액에서 수전해 반응의 동전위 분극시험을 수행하였다. 작업전극으로 실시예 2에서 제조된 Ni-Fe-Al 촉매 전극을, 상대전극으로 Ni 전극을, 기준전극으로 Hg/HgO 전극을 사용하여 3 전극 전기화학 셀을 구성하여 실험을 진행하였다. 전해액으로는 25℃의 1M-KOH 수용액을 사용하였다. 동전위 분극시험은 Metrohm 사의 Autolab 장비를 사용하였고, 0.3V 부터 0.8V 까지 0.1 mV/s의 주사속도로 전위를 인가하여 분극곡선을 얻었다. 본 발명의 비교예로는 상용 $NiAl_{2.17}$ 분말소재를 이용하여 실시예 2와 동일한 방법에 의해 제조한 다공성 코팅 전극을 사용하였다.

[0055] 도 5는 $NiFe_xAl_6$, 도 6은 $NiFeAl_y$ 분말소재로 제조한 촉매 전극의 Fe 함량 및 Al 함량의 변화에 따른 동전위 분극곡선이며, 이로부터 구한 산소발생 과전압과 타펠 기울기를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

분말소재의 화학조성	산소발생 과전압(mV) [@ 400A/cm^2]	타펠 기울기 (mV/dec)
$NiFe_{0.33}Al_6$	348	69.6
$NiFe_{0.66}Al_6$	324	29.8
$NiFeAl_6$	307	29.8
$NiFe_{1.33}Al_6$	305	30.9
$NiFeAl_2$	400	51.3
$NiFeAl_4$	324	57.7
$NiFeAl_6$	307	29.8
$NiFeAl_8$	315	32.9
$NiAl_{2.17}$ (비교예)	442	105.5

[0056]

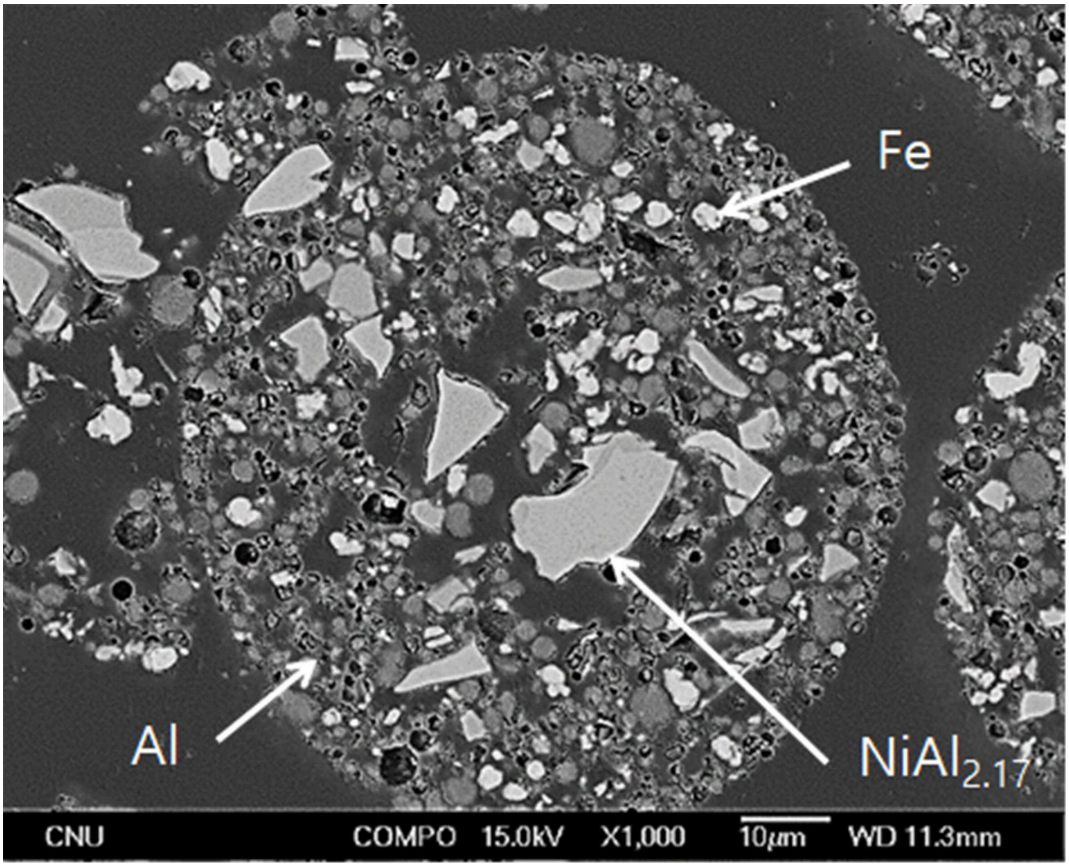
[0057] 이하에서는, 기재의 간편화를 위하여 분말소재의 조성에 의해 코팅전극의 조성을 기재한다. 예를 들어, 하기에서 $NiFe_xAl_6$ 촉매 전극은 $NiFe_xAl_6$ 분말소재를 사용하여 제조한 촉매 전극을 의미한다.

[0058] 도 5 내지 도 6 및 표 1을 참조하면, $NiFe_xAl_6$ 촉매 전극에서 Fe 함량(x)이 0.33에서 1.33으로 증가함에 따라 산소발생전극의 활성이 점차적으로 향상되었으며, $NiFeAl_6$와 $NiFe_{1.33}Al_6$ 촉매 전극은 거의 유사한 촉매활성을 나타내었다. 또한 $NiFeAl_y$ 촉매 전극에서 Al 함량(y)이 2에서 6으로 증가함에 따라 산소발생전극의 활성이 크게 향상되었으며, Al 함량이 6에서 8로 증가함에 따라 산소발생전극의 활성은 다소 감소하였다. 가장 우수한 활성을 나타낸 $NiFeAl_6$ 촉매 전극은 전류밀도 400 mA/cm^2 에서 307 mV의 매우 낮은 산소발생 과전압과 29.8 mV/dec의 매우 작은 타펠 기울기를 나타내었다. 본 발명의 다공성 Ni-Fe-Al 촉매 전극은 Fe가 첨가되지 않은 비교예의 $NiAl_{2.17}$ 촉매 전극과 비교하여 매우 우수한 산소발생 활성을 나타내었다.

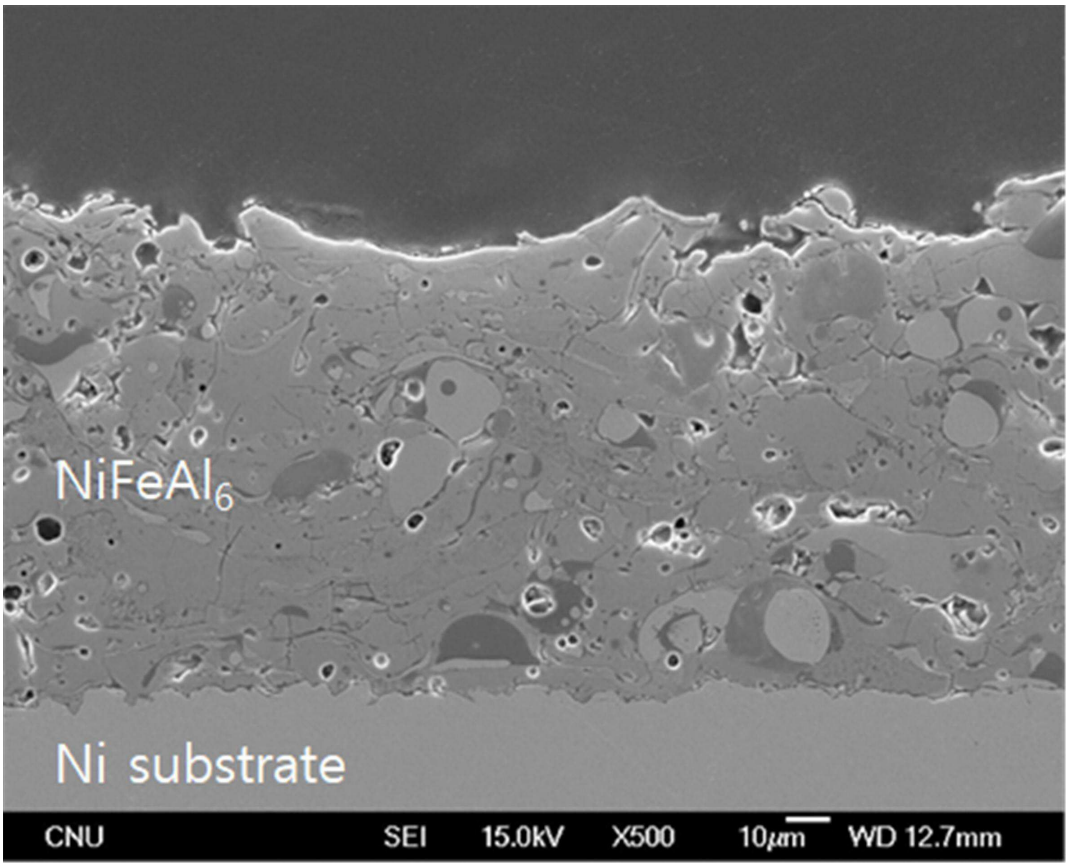
[0059] Ni-Fe-Al 촉매 전극의 알칼리 수전해용 산소발생전극으로서의 내구성을 평가하기 위하여 400 mA/cm^2 의 정전류 조건 하에서 $NiFeAl_6$ 촉매 전극의 시간에 따른 산소발생반응 촉매 특성을 조사하였으며, 그 결과를 도 7에 도시하였다. Ni-Fe-Al 촉매 코팅 전극은 초기 약 272 mV의 비교적 낮은 산소발생 과전압을 나타내었으며, 시간이 증가함에 따라 270-280 mV의 과전압을 유지하였다. 24 시간 및 124 시간에서 정전류 전극 시험을 중지 후 재가동 하였으며, 이에 따른 Ni-Fe-Al 코팅 전극의 열화는 발생하지 않았다. 상기의 결과로 부터 Ni-Fe-Al 촉매 코팅 전극은 KOH 수용액에서의 산소발생전극으로서 높은 내구성을 가짐을 확인할 수 있었다.

도면

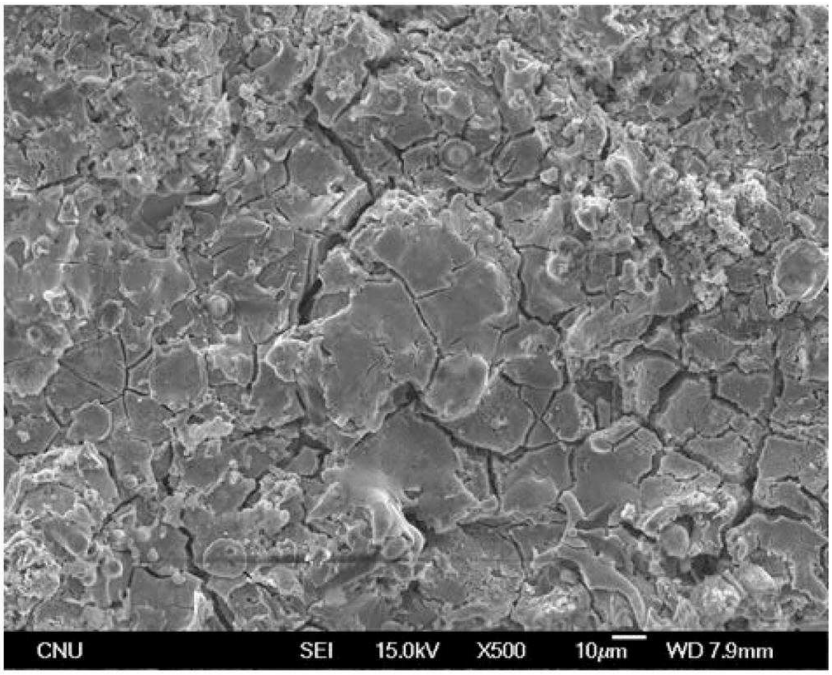
도면1

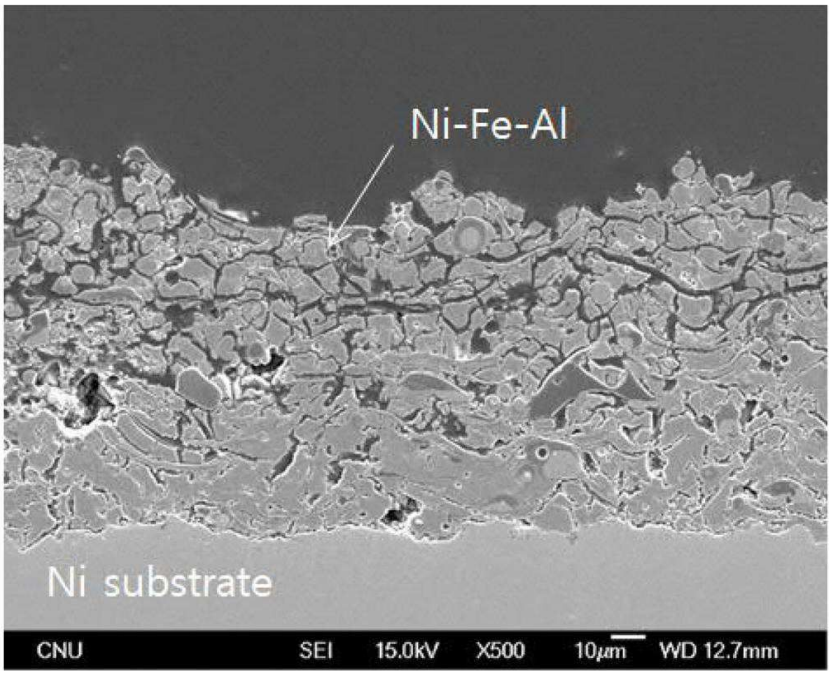


도면2

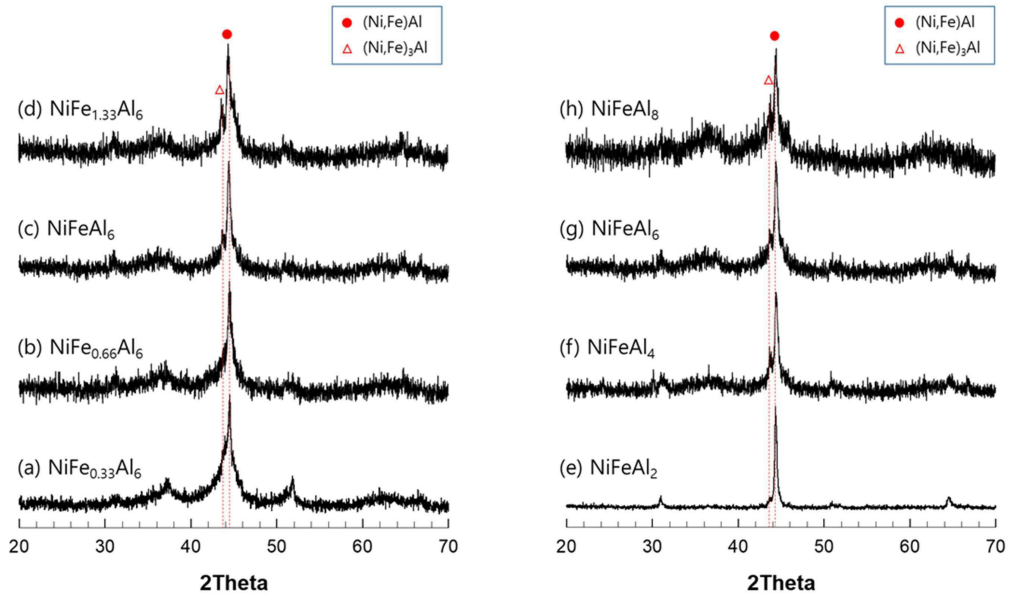


도면3

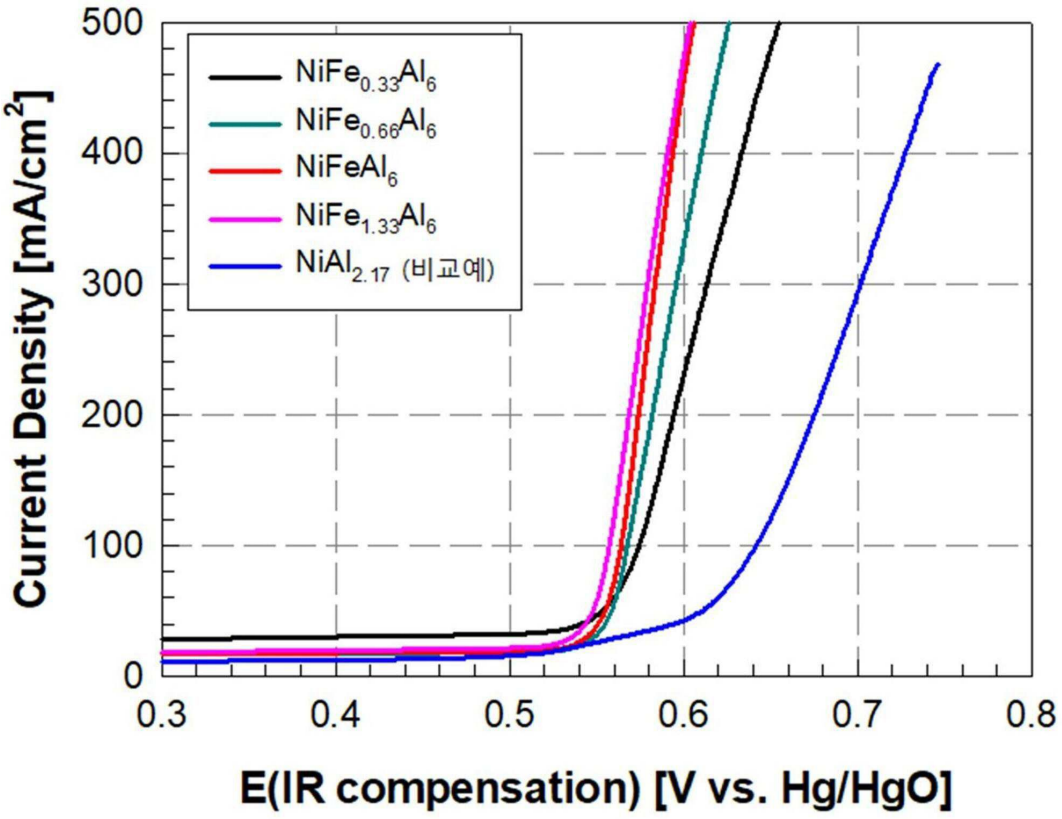

CNU SEI 15.0kV X500 10μm WD 7.9mm


Ni-Fe-Al
Ni substrate
CNU SEI 15.0kV X500 10μm WD 12.7mm

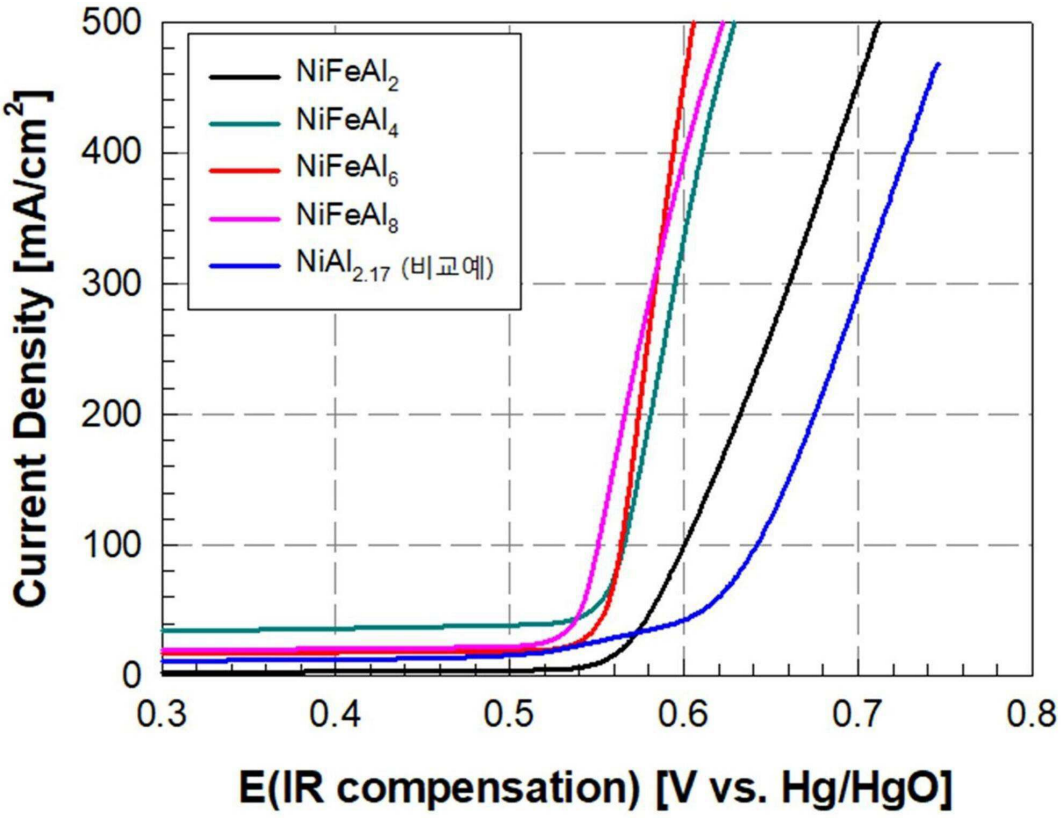
도면4


(Ni,Fe)Al
(Ni,Fe)3Al
(d) NiFe1.33Al6
(c) NiFeAl6
(b) NiFe0.66Al6
(a) NiFe0.33Al6
(h) NiFeAl8
(g) NiFeAl6
(f) NiFeAl4
(e) NiFeAl2
20
30
40
50
60
70
2Theta

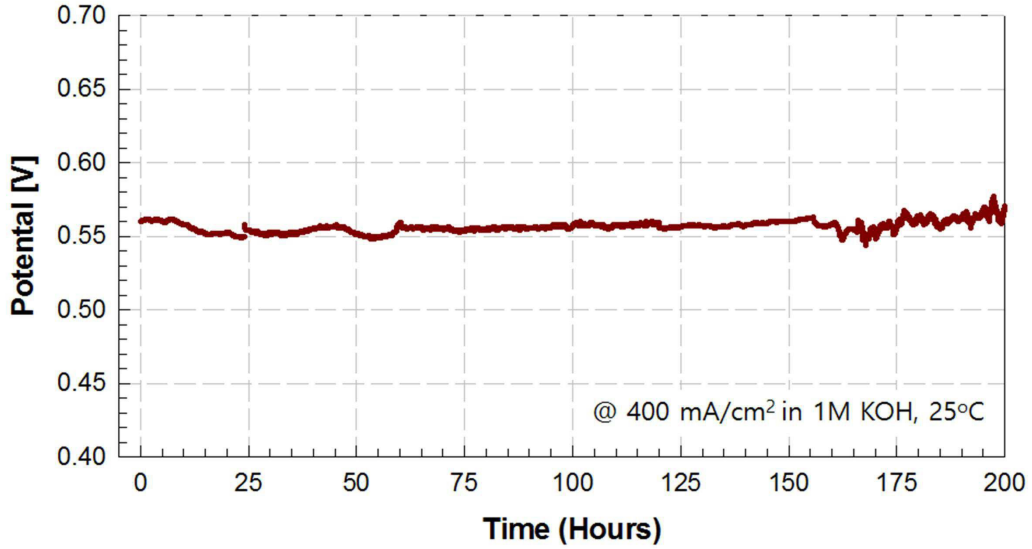
도면5


NiFe0.33Al6
NiFe0.66Al6
NiFeAl6
NiFe1.33Al6
NiAl2.17 (비교예)
Current Density [mA/cm2]
0
100
200
300
400
500
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
E(IR compensation) [V vs. Hg/HgO]

도면6


NiFeAl2
NiFeAl4
NiFeAl6
NiFeAl8
NiAl2.17 (비교예)
Current Density [mA/cm2]
E(IR compensation) [V vs. Hg/HgO]
0
100
200
300
400
500
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8

도면7


Potental [V]
Time (Hours)
@ 400 mA/cm2 in 1M KOH, 25°C
0.40
0.45
0.50
0.55
0.60
0.65
0.70
0
25
50
75
100
125
150
175
200