

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0005828
(43) 공개일자 2020년01월17일(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/04 (2006.01) C23C 4/08 (2016.01)
C23C 4/18 (2006.01)(52) CPC특허분류
C25B 11/0478 (2013.01)
C23C 4/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0079294

(22) 출원일자 2018년07월09일

심사청구일자 2018년07월09일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

백경호

대전광역시 서구 둔산남로 127, 305동 1101호(둔산동, 목련아파트)

(74) 대리인

김원준

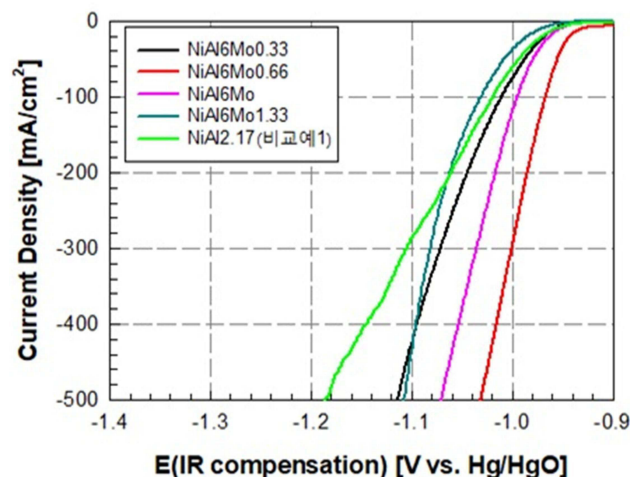
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 다공성 Ni-Al-Mo 알칼리 수전해용 음극 및 그 제조방법과 Ni-Al-Mo 용사코팅재

(57) 요약

본 발명은 과전압이 낮고 화학적으로 안정하여 내구성이 우수하며 다공성 구조로 인하여 비표면적이 넓은 알칼리 수전해용 음극 및 그 제조방법과, 상기 촉매전극의 제조에 사용될 수 있는 용사코팅재에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전도성 기재의 표면에 다공성 Ni-Al-Mo 합금 촉매층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 음극 및 그 제조방법과, 상기 촉매전극의 제조에 사용될 수 있는 용사코팅재에 관한 것이다.

대표도 - 도5a



(52) CPC특허분류

C23C 4/18 (2013.01)

C25B 11/0405 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G032193121

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술연구원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 상용 모재 기반 알카라인 수전해 전극 제조 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국에너지기술연구원

연구기간 2017.10.01 ~ 2018.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

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

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 Ni-Al-Mo 합금 촉매층은 Ni에 Al과 Mo이 일부 고용된 2원계 Ni(Al, Mo) 상과 3원계 $\text{Ni}_{0.55}\text{Al}_{7.2}\text{Mo}_{2.25}$ 상으로 이루어져 있는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 음극(cathod).

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 Ni-Al-Mo 합금 촉매층 중 Ni : Al : Mo의 원자비는 30~50 : 40~50 : 10~30인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 음극(cathod).

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 Ni-Al-Mo 합금 촉매층의 비표면적은 30 m^2/g 이상인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 음극(cathod).

청구항 5

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

(B) Ni-Al-Mo 합금 코팅층이 형성된 전도성 기재를 열처리하는 단계; 및

(C) 상기 열처리된 기재를 알칼리 수용액으로 처리하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 음극의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 (A) 단계에 형성된 Ni-Al-Mo 합금 코팅층 중 Ni : Al : Mo의 원자비가 1 : 2~8 : 0.2~1.5인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 음극의 제조방법.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 (A) 단계에 형성된 Ni-Al-Mo 합금 코팅층의 두께는 50~300 μm 인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 음극

의 제조방법.

청구항 8

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 (B) 단계의 열처리는 500~800℃에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 음극의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 (B) 단계의 열처리는 불활성 가스 분위기, 환원 분위기 또는 진공 분위기에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 음극의 제조방법.

청구항 10

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 (C) 단계의 알칼리 수용액 처리는 10~30 중량%의 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 수용액으로 50~100℃에서 12~100 시간 처리하는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 음극의 제조방법.

청구항 11

(A) Ni, Al 및 Mo의 금속 또는 합금 분말의 혼합물을 액상 용매에 투입하여 밀링에 의해 1.0~5.0 μm 범위의 미 세입자로 파쇄하는 단계;

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

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

를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 Ni-Al-Mo 합금 용사코팅제.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 (C) 단계 이후에, 500~1000℃에서 열처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 Ni-Al-Mo 합금 용사코팅제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 과전압이 낮고 화학적으로 안정하여 내구성이 우수하며 다공성 구조로 인하여 비표면적이 넓은 알칼 리 수전해용 음극 및 그 제조방법과, 상기 음극의 촉매층 제조에 사용될 수 있는 용사코팅제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구온난화와 화석연료의 고갈에 따른 대체에너지의 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 이 중 실용가능성 있는 환경 및 에너지 문제 해결의 대안으로 수소에너지가 주목받고 있다. 물은 지구상 어느 곳이든 존재하는 청정한 자원이며, 수소와 산소로 반복하여 이용 가능한 재생가능성을 갖는 이상적인 수소 원료이다.

- [0003] 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 공업적으로 확립된 방법으로 주목을 받고 있다.
- [0004] 알칼리 수전해는 20~30 중량%의 KOH 혹은 15~20 중량%의 NaOH의 고농도 알칼리 전해액과, 수산화 이온인 OH⁻만을 선택적으로 통과시키는 격막, 수소와 산소를 각각 발생시키는 음극과 양극으로 이루어진 셀을 사용하여 150℃ 이하의 저온에서 수소를 생산하는 방법이다. 전해액에 전기에너지를 인가하면 음극에서는 물이 전기분해되어 수소가스와 수산화 이온을 생성하며, 생성된 수산화 이온은 격막을 통하여 양극으로 전달되어 산소와 물을 생성한다. 알칼리 수전해는 비귀금속계의 전극 재료와 저가인 격막의 사용이 가능하기 때문에, 타 수전해 공정과 비교하여 수소생산 비용이 저렴하며, 대용량화가 가능하다는 장점이 있다.
- [0005] 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 하며, 또한 내구성을 위하여 우수한 내식성을 가져야 한다.
- [0006] 대표적인 상업용 전극으로 니켈과 니켈이 함유된 스테인레스 강이 주로 사용되고 있으나, 매우 높은 과전압을 가지는 문제점이 있으므로 고효율 촉매전극의 개발을 위한 다양한 시도가 진행되고 있다. 종래 기술에 있어서 수소 발생용 음극 촉매전극의 예로는 백금 및 루테튬 등의 귀금속, 라니 니켈, 니켈-코발트, 니켈-구리, 니켈-철, 니켈-몰리브덴 등을 들 수 있다. 이들 제조 방법으로는 합금 도금법, 도포 소결법, 스퍼터링 그리고 열 용사 등이 사용된다.
- [0007] 수전해 반응에서 전극의 활성은 전극 물질이 가지는 고유한 촉매 특성과 함께 반응면적과 관련한 전극의 비표면적에 의하여 좌우된다. 니켈-몰리브덴(Ni-Mo) 전극은 전극 표면에서 금속과 수소원자의 결합력의 증가로 인하여 수소발생반응이 크게 향상되는 것으로 알려져 있다 (비특허문헌 1, 2). 유럽 등록특허 0769576호는 알칼리 금속 염화 수용액에서 수소발생 과전압이 낮은 음극 전극으로 Mo 함량이 10 중량%에서 35 중량%인 Ni-Mo 합금으로 코팅된 음극 전극을 개시하였다. 상기 전극은 아크 방전형 이온 플레이팅법 또는 습식 도금법으로 전도성 기판에 약 20-30 μm 두께로 형성된다. 일본 등록특허 4085772호는 5~40 원자% 몰리브덴과 2~15 원자%의 탄소를 함유하는 Co-Mo-C 합금 또는 Co-Ni-Mo-C 합금으로 이루어진 수소 발생용 합금 전극이 낮은 과전압을 나타냄을 개시하였으며, 상기 전극이 도금에 의해 제조될 수 있음을 보고하였다. 그러나 상기 아크 방전형 이온 플레이팅법과 도금법으로 제조된 코팅층은 두께가 얇고 치밀한 미세구조를 가지므로 전극의 비표면적이 작은 단점이 있으며, 대부분의 Mo 원소가 기지합금에 고용된 상태로 존재하므로 고온-고농도 알칼리 수용액에서 장시간 작동 시에 Mo 원소들의 용출로 인하여 전극 활성이 감소하는 문제점을 초래한다.
- [0008] 따라서 Mo 함유 합금 코팅층의 수소발생 반응을 극대화하고 장시간 전극 내구성을 확보하기 위하여서는 넓은 비표면적을 갖는 다공성 구조를 가지면서, 알칼리 수용액에서 수소발생 활성이 우수하고 화학적으로 안정한 새로운 조성의 전극과 상기 전극을 경제적으로 제조할 수 있는 방법의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 유럽 등록특허 0769576호
(특허문헌 0002) 일본 등록특허 4085772호

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) X. Tang, L. Xiao, C. Yang, J. Lu, L. Zhuang, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 3055-3060.
(비특허문헌 0002) F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi, International Journal of Hydrogen Energy, 40 (2015) 256-274.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 촉매층의 과전압이 낮아 촉매활성이 우수하며 화학적으로 안정하여 내구성이 우수하며 다공성 구조로 인하여 비표면적이 넓은 알칼리 수전해용 음극을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 본 발명은 또한 상기 알칼리 수전해용 음극을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 알칼리 수전해용 음극의 제조에 사용될 수 있는 용사코팅재를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 전도성 기재의 표면에 다공성 Ni-Al-Mo 합금 촉매층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 음극에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명의 알칼리 수전해용 음극에서 상기 Ni-Al-Mo 합금 촉매층은 수소발생에 대한 과전압이 낮고 촉매활성이 우수하다. 또한 Ni-Al-Mo 합금 촉매층에는 Ni에 Al과 Mo이 일부 고용된 2원계 Ni(Al, Mo) 상과 3원계 $\text{Ni}_{0.55}\text{Al}_{7.2}\text{Mo}_{2.25}$ 상이 혼재되어 있는 것으로, Mo가 단순히 고용된 상태로 존재하던 종래기술의 Mo 합금에 비해 내식성이 우수하여 고온-고농도의 알칼리 수용액에서 장시간 작동 시에도 Mo 원소들의 용출이 적어 오랜 기간 전극 활성이 유지된다.
- [0016] 본 발명에서 상기 전도성 기재는 통상적으로 알칼리 수전해용 음극의 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-Al-Mo 합금 촉매층 중 Ni : Al : Mo의 원자비는 30~50 : 40~50 : 10~30인 것이 바람직하다. Al과 Mo 함량이 너무 높거나 너무 낮은 경우에는 Ni(Al, Mo) 상의 비율이 높아 내식성과 촉매활성이 저하된다.
- [0018] Ni-Al-Mo 합금 촉매층의 활성은 비표면적에 의해서도 영향을 받는데, 예를 들면 Ni-Al-Mo 합금 촉매층의 비표면적은 30 m^2/g 이상인 것이 바람직하다. 비표면적이 높을수록 수전해 과정에서 촉매활성이 높아 낮은 수소발생 전압을 필요로 하므로, 더욱 바람직하게는 50 m^2/g 이상인 것이 좋으며 바람직한 비표면적의 상한을 설정하는 것은 의미가 없다.
- [0019] 본 발명의 다른 일양태는 (A) 전도성 기재의 표면에 용사코팅에 의해 Ni-Al-Mo 합금 코팅층을 형성하는 단계; (B) Ni-Al-Mo 합금 코팅층이 형성된 전도성 기재를 열처리하는 단계; 및 (C) 상기 열처리된 기재를 알칼리 수용액으로 처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0020] 이하 각 단계를 상세히 설명한다.
- [0021] 상기 (A) 단계는 전도성 기재의 표면에 용사코팅에 의해 알칼리 수전해 반응의 음극 촉매인 Ni-Al-Mo 합금층을 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] 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 기관으로 유입되는 열의 제어가 용이하고, 상대적으로 낮은 열이 유입되기 때문에 기관의 열변형을 최소화할 수 있다. 또한, 대면적 코팅이 가능하고, 코팅층 두께 조절이 용이하며, 코팅층과 기관간의 강한 접합력을 형성하며, 공정조건의 최적화를 통하여 코팅층의 기공/미세결합의 제어가 가능한 특징이 있다.
- [0024] 이때 전도성 기재와 Ni-Al-Mo 합금 코팅층과의 밀착력을 높이기 위하여 용사코팅 전에 전도성 기재의 표면조도(Ra)가 0.5~5.0 μm 가 되도록 조면화 처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는 전도성 기재의 표면조도가 2.0~3.0 μm 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.

- [0025] 상기 Ni-Al-Mo 합금 코팅층 중 Ni : Al : Mo의 원자비가 1 : 2~8 : 0.2~1.5인 것이 바람직하다. Al 함량의 변화는 화학적 침출 단계에서의 촉매 코팅층의 비표면적 증가와 촉매 코팅층의 KOH 전해질 용액에서의 화학적 안정성을 목적으로 하며, Mo 함량의 변화는 수소발생반응에서의 전극의 촉매활성을 향상시키기 위함이다. Al과 Mo의 함량이 너무 적거나, 너무 많은 경우에는 용사코팅에 의해 제조된 Ni-Al-Mo 합금 층 중 Al 및 Mo이 Ni에 일부 고용된 상의 비중이 증가하여 제조된 촉매층의 내구성이 저하될 수 있다.
- [0026] 상기 Ni-Al-Mo 합금 코팅층의 두께는 용사코팅 조건과 시간에 따라 용이하게 제어할 수 있으며, 50~300 μm 의 두께로 형성할 수 있다. 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-Al-Mo 합금 코팅층은 약 2~5 %의 기공도를 가지는 것이 일반적이지만, 본 발명에서 코팅층의 기공도를 제한하는 것은 아니다. 또한 대기 플라즈마 용사에 의해 형성된 NiAl_xMo_y 코팅층은 약 1~10 % 부피분율의 산화물을 포함할 수 있으나, 수전해의 양극 코팅 전극으로 사용하는 것에는 문제가 없다.
- [0028] 상기 (B) 단계는 (A) 단계에서 Ni-Al-Mo 합금 코팅층을 형성시킨 전도성 기재를 열처리하는 단계이다.
- [0029] 상기 열처리는 500~800℃에서 0.2~3시간 이루어지는 것이 바람직하다. 본 단계의 열처리 과정에서 Ni-Al-Mo 합금 코팅층 내에 미용융된 Mo 입자와 Ni 또는 Al과의 확산반응을 촉진하며, 수소발생 활성이 높은 3원계 Ni-Al-Mo 합금 상의 분율을 증가시킨다. 하기 실시예에서 확인할 수 있듯이, 열처리 공정을 거치지 않는 경우에는 수소발생 반응에 대한 촉매활성과 내식성이 크게 저하되었다. 열처리 온도가 너무 낮은 경우에는 열처리 효과를 충분히 나타내지 못하며, 열처리 온도가 너무 높아지면 코팅층이 과도하게 치밀하게 됨에 따라 하기 (C) 단계의 알칼리 수용액 처리 단계에서 다공성 촉매 코팅층으로의 변환이 어렵게 된다. 열처리 시간은 열처리 온도에 따라 적절하게 조절될 수 있음은 당연하며, 통상 1~3시간 처리될 수 있다.
- [0030] 본 단계의 열처리 공정에서 산소가 존재하는 경우, 촉매금속의 산화가 일어나 촉매활성이 저하될 수 있으므로, 열처리는 불활성 가스 분위기, 환원 분위기 또는 진공 분위기에서 수행되는 것이 보다 바람직하다.
- [0031] 상기 (C) 단계는 (B) 단계에서 열처리된 기재를 알칼리 수용액으로 처리하는 단계이다.
- [0032] 본 단계에서는 알칼리 수용액이 Ni-Al-Mo 용사 코팅층의 splat 경계 기공층을 따라 코팅층 내부로 침투하여 Al이 다량 함유된 상들로부터 Al과 일부 Mo 원소를 선택적으로 침출시켜 Ni-Al-Mo 합금 코팅층에 다공성을 부여한다. 본 단계에 의해 Ni-Al-Mo 촉매층의 비표면적이 크게 증가함에 따라 알칼리 수전해에 의한 수소발생에 대하여 촉매활성이 크게 증가한다.
- [0033] 본 단계의 알칼리 수용액 처리는 예를 들면, 10~30 중량%의 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 수용액으로 50~100℃에서 12~100 시간 처리할 수 있다.
- [0034] 본 단계의 알칼리 수용액 처리에 따라 최종적으로 형성된 Ni-Al-Mo 촉매 코팅층은 분말소재의 화학적 조성에 따라 30~50 at%의 Ni 함량, 40~50 at%의 Al 함량 그리고 10~30 at%의 Mo 함량의 화학적 조성을 가지며, Ni에 Al과 Mo가 일부 고용된 Ni(Al,Mo) 상과 3원계 $\text{Ni}_{0.55}\text{Al}_{7.2}\text{Mo}_{2.25}$ 상으로 구성되어 내식성이 우수하다. 또한 다공성 구조로 인하여 비표면적 30 m^2/g 이상으로 촉매활성이 높아 알칼리 수전해에 의한 수소발생 반응에 유리하다.
- [0035] 통상의 금속분말은 용융된 액체 금속 stream을 고압의 불활성 가스 제트에 충돌시켜 분무화 및 후속 응고 과정을 거쳐 제조하지만, 제조설비가 고가이고 분말생성 비용이 매우 높으며 합금조성을 변화시키거나, 소량을 제조하기에는 적합하지 않다. 특히 본 발명의 Ni-Al-Mo 합금과 같이 합금원소들 간의 용융점 차이가 큰 경우에는 균일한 조성의 코팅재를 제조하는 것이 매우 어렵다.
- [0036] 이에 본 발명의 또 다른 일양태는 Ni-Al-Mo 용사코팅재에 관한 것으로, 보다 구체적으로 (A) Ni, Al 및 Mo의 금속 또는 합금 분말의 혼합물을 액상 용매에 투입하여 밀링에 의해 1.0~5.0 μm 범위의 미세입자로 파쇄하는 단계; (B) 상기 혼합액에 분산제와 바인더를 첨가하여 슬러리를 제조하는 단계; 및 (C) 상기 슬러리를 사용하여 원심분리건조에 의하여 마이크론 크기의 액적으로 분사하고 고온으로 건조하여 과립분말을 제조하는 단계;를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 Ni-Al-Mo 합금 용사코팅재에 관한 것이다.

[0037] 상기 용사코팅재를 전술한 알칼리 수전해용 음극의 제조에 사용하기 위해서는 상기 (A) 단계에서 금속 또는 합금 분말의 혼합물 중 Ni : Al : Mo의 원자비는 1 : 2~8 : 0.3~1.5인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 금속 또는 합금 분말이라 함은 "Ni, Al 및 Mo"과 같이 각각의 금속을 사용하거나, 하기 실시예의 $NiAl_{2.17}$ 과 같은 Ni, Al 및 Mo으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 합금을 혼합하여 사용할 수 있음을 의미한다. 이때 초기 원료분말은 순도 98wt% 이상과 입도 $5.0 \mu m$ 이하인 것이 바람직하다. 입도가 작을수록 균일한 혼합물을 제조하는데 유리하나, 입도가 작아질수록 경제성이 낮으므로 $1.0 \sim 5.0 \mu m$ 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 과립 분말 형태의 Ni-Al-Mo 합금 용사코팅재를 제조한다.

[0038] 상기 Ni-Al-Mo 합금 용사코팅재의 입도는 $5 \sim 100 \mu m$ 의 구형인 것이 바람직하다. 만일 분말의 입도가 $5 \mu m$ 보다 작거나 또는 구형의 형상이 아닌 경우에는 분말의 유동성의 저하로 용사코팅 시 균일한 분사가 어려우며, 반면에 분말입도가 $100 \mu m$ 보다 클 경우에는 균일한 코팅층의 형성에 문제가 있다. 분무건조 과립분말의 강도가 약하여 용사공정에 사용하지 못할 경우에는, $500 \sim 1000^\circ C$ 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

[0039] 이상과 같이 본 발명의 알칼리 수전해용 음극 및 그 제조방법에 의하면 촉매층의 과전압이 낮아 촉매활성이 우수하며 화학적으로 안정하여 내구성이 우수하며 다공성 구조로 인하여 비표면적이 넓은 알칼리 수전해용 음극을 제공할 수 있기 때문에 알칼리 수전해에 의한 수소발생에 유용하게 사용될 수 있다.

[0040] 또한 본 발명의 용사코팅재는 다양한 화학적 조성에 대해 보다 간단한 설비를 사용하여 경제적으로 균일한 분말을 제조할 수 있어, 상기 알칼리 수전해용 음극을 비롯하여 Ni-Al-Mo 합금의 용사코팅이 필요한 분야에 효율적으로 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의해 형성된 $NiAl_xMo_y$ 분말소재의 단면 미세조직을 보여주는 전자현미경 이미지.

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

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의해 형성된 다공성 Ni-Al-Mo 코팅층의 표면 및 단면 미세조직을 보여주는 전자현미경 이미지.

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

도 5a ~ 5c는 본 발명의 일 실시예에 의해 형성된 다공성 Ni-Al-Mo 코팅층의 수소발생반응에 대한 동전위 분극곡선을 나타내는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 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.

[0043] [실시예]

[0044] 실시예 1 : $NiAl_xMo_y$ 용사코팅재의 제조

[0045] $NiAl_{2.17}$ (평균입도 $23 \mu m$, Yakuri Pure Chemical, 일본), Al(평균입도 $3 \mu m$, 고순도화학, 일본) 및 Mo(평균입도 $5 \mu m$, 서광금속, 한국) 분말 입자를 혼합물 내 금속 성분의 화학조성이 $NiAl_xMo_{0.66}$ ($x = 2, 4, 6$ 또는 8) 또는

NiAl_xMo_y ($y = 0.33, 0.66, 1.00$ 또는 1.33)이 되도록 칭량한 후, 에탄올 용매와 혼합하여 고상을 10 부피%의 슬러리를 제조하였다. Ni와 Al의 at%가 1:2인 용사코팅재의 제조를 위해서는 비율만큼 Ni 분말을 추가로 혼합하였다. 상기 슬러리를 고에너지 attrition milling을 이용하여 미세입자로 파쇄하였다. 파쇄된 분말혼합용액에 분산제 및 바인더를 분말혼합용액에 대하여 각각 1 wt% 및 2wt% 첨가하여 슬러리 용액을 제조하였다. 각기 다른 화학조성의 Ni-Al-Mo 슬러리 용액은 원심분리건조장치(DJSD-1500, 동진기연)를 이용하여 평균입도가 약 40 μm 인 과립분말을 제조하였다.

[0046] 도 1은 본 발명에서 제조된 $\text{NiAl}_x\text{Mo}_{0.66}$ 분말소재의 단면 미세조직의 주사전자현미경 이미지이다. 제조된 분말은 대략 구형의 과립분말로 내부에 3종의 $\text{NiAl}_{2.17}$, Al 그리고 Mo 입자들이 응집되어 모두 분포하고 있음을 보여준다.

[0047] 실시예 2 : NiAl_xMo_y 촉매전극의 제조

[0048] 1) 대기 플라즈마 용사 코팅에 의한 NiAl_xMo_y 코팅층의 제조

[0049] 두께 0.6 mm의 Ni 기판을 200 mesh 크기의 알루미나 입자를 이용하여 grit blasting 공정으로 약 $Ra = 3 \mu\text{m}$ 의 표면조도를 형성하였다. 이때 얇은 기판에 변형이 가지 않도록 3 kg/cm^2 의 낮은 분사압력으로 블라스팅을 수행하였다. 블라스트 처리된 Ni 기판에 실시예 1에서 제조한 NiAl_xMo_y 열용사코팅재를 사용하여 대기 플라즈마 용사 장비 SG-100(Praxair, USA)로 약 100 μm 두께의 코팅층을 형성하였다. 대기 플라즈마 용사 조건은 Ar-He 플라즈마 가스를 이용하여 플라즈마 제트 출력 24 kW, 용사거리 120 mm, 분말 공급량 30 g/min 그리고 분말공급 가스압력 3.5 kg/cm^2 이었다.

[0050] 도 2는 대기 플라즈마 용사에 의해 Ni 기판에 형성된 대표적인 Ni-Al-Mo 코팅층의 단면 미세조직을 보여주는 전자현미경 이미지이다. 분말소재의 화학적 조성에 관계없이 플라즈마 스프레이 Ni-Al-Mo 코팅층은 유사한 미세조직으로 이루어져 있었다. 도 2로부터 플라즈마 용사 Ni-Al-Mo 코팅층은 Ni 기판과 계면분리 없이 양호한 계면접합으로 형성되었으며, 코팅층은 완전 용융된 splat 적층과 함께 일부 미용융/부분용융 액적과 기공 그리고 splat 경계기공으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다. Ni-Al-Mo 코팅층의 일부 영역에서는 약 1-2 부피%의 산화물이 포함되어 있었으나, 알칼리 수전해용 전극의 전기전도도에는 큰 영향을 미치지 않는 수준이었다.

[0051] 2) NiAl_xMo_y 코팅층의 열처리

[0052] 1)에서 대기 플라즈마 용사에 의해 NiAl_xMo_y 코팅층을 형성시킨 기판을 750℃의 수소분위기에서 1시간 열처리하였다.

[0053] 3) 열처리된 NiAl_xMo_y 코팅층의 화학적 침출

[0054] 열처리 된 NiAl_xMo_y 코팅 기판을 80℃의 알칼리 수용액(30% KOH + 10% K·Na·tartrate hydrate)에 24시간 이상 동안 담지하여 Al 합금원소의 화학적 침출을 실시하였다.

[0055] 도 3은 알칼리 수용액에서 화학적 침출 후의 $\text{NiAl}_x\text{Mo}_{0.66}$ 코팅층의 표면(a) 및 단면(b) 미세조직의 전자현미경 이미지이다. 도 3은 화학적 침출에 의해 표면 요철이 크게 증가하고, 코팅층 내부 전반에 걸쳐 다공성의 미세구조가 형성되는 것을 보여준다. 이는 알칼리 수용액이 플라즈마 용사 코팅층의 splat 경계 기공층을 따라 코팅층 내부로 침투하여 Al이 다량 함유된 상들로부터 Al과 일부 Mo 원소를 선택적으로 침출시켜 기공도를 증가시키는 것으로 사료된다.

[0056] 도 4는 알칼리 수용액에서 화학적 침출 후의 다공성 Ni-Al-Mo 촉매 코팅층의 X-ray 회절 분석 결과이다. 다공성 Ni-Al-Mo 촉매 코팅층은 화학적 침출 후 2종의 금속계 화합물인 Ni(Al,Mo) 상과 $\text{Ni}_{0.55}\text{Al}_{7.2}\text{Mo}_{2.25}$ 상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. NiAl_xMo_y 코팅층에서 Mo 함량이 증가함에 따라 Ni(Al,Mo) 상 대비 $\text{Ni}_{0.55}\text{Al}_{7.2}\text{Mo}_{2.25}$ 상의 분율이 증가하였다. 또한 $\text{NiAl}_x\text{Mo}_{0.66}$ 코팅층에서 Al 함량이 증가함에 따라 Ni(Al,Mo) 상 대비 $\text{Ni}_{0.55}\text{Al}_{7.2}\text{Mo}_{2.25}$ 상의 분율이 증가하였다. 코팅층에서 Ni : Al : Mo의 원자비를 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)로 측정한 결과 용사코팅재의 조성과 무관하게 모두 30~50 : 40~50 : 10~30 범위였으며, 용사코팅재의 조성과의 일정한 상관관계를 찾을 수 없었다. 촉매 코팅층의 미세 기공을 정량적으로 평가하기 위하여

BET 비표면적 측정장치(Belsorp-max, BEL Japan Inc.)를 이용하여 비표면적을 측정한 결과, 제조된 촉매 코팅층의 비표면적은 모두 60-80 m^2/g 를 나타내었다.

실시예 3 : NiAl_xMo_y 촉매전극의 수소발생 특성 평가

실시예 2에 의해 제조된 다공성 Ni-Al-Mo 촉매전극의 수소발생 특성을 평가하기 위하여 알칼리 수용액에서 수전해 반응의 동전위 분극시험을 수행하였다. 작업전극으로는 실시예 2에서 제조된 촉매전극을, 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, -0.8V 부터 1.5V 까지 0.1 mV/s의 주사속도로 전위를 인가하여 분극곡선을 얻었다. 타펠 외삽법을 통하여 부식전류밀도와 부식속도를 계산하였다.

비교예 1로는 NiAl_xMo_y 용사코팅재 대신 상용 $\text{NiAl}_{2.17}$ 분말소재를 용사코팅재로 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법에 의해 제조한 촉매전극을 사용하였다. 비교예 2는 $\text{NiAl}_6\text{Mo}_{0.66}$ 의 용사코팅재를 사용하면서 열처리 공정을 생략한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법에 의해 제조한 촉매전극을 사용하였다.

도 5a ~ 도 5b는 Mo 함량 및 Al 함량의 변화에 따른 본 발명의 다공성 Ni-Al-Mo 촉매전극의 동전위 분극곡선이며, 도 5c는 열처리 공정의 유무에 따라 제조된 촉매전극의 동전위 분극곡선이다. 이로부터 구한 수소발생 과전압과 타펠 기울기를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

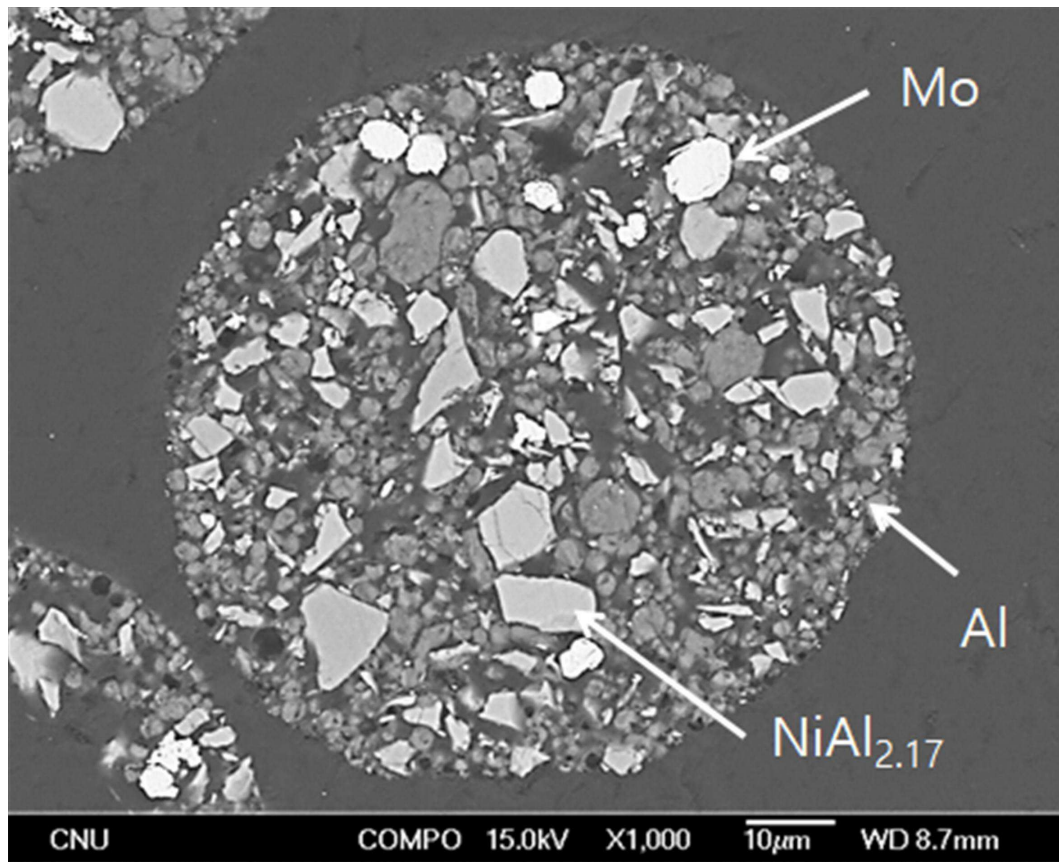
화학조성	수소발생 과전압 (mV) [@ 400mA/cm ²]	타펠 기울기 (mV/dec)
$\text{NiAl}_6\text{Mo}_{0.33}$	152	62.4
$\text{NiAl}_6\text{Mo}_{0.66}$	73	33.7
NiAl_6Mo	111	45.8
$\text{NiAl}_6\text{Mo}_{1.33}$	153	66.3
$\text{NiAl}_2\text{Mo}_{0.66}$	141	61.0
$\text{NiAl}_4\text{Mo}_{0.66}$	103	43.3
$\text{NiAl}_6\text{Mo}_{0.66}$	73	33.7
$\text{NiAl}_8\text{Mo}_{0.66}$	87	39.3
$\text{NiAl}_{2.17}$ (비교예 1)	203	71.0
$\text{NiAl}_6\text{Mo}_{0.66}$ (비교예 2)	198	69.2

표 1에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 모든 조성의 촉매전극은 Mo이 첨가되지 않은 비교예의 $\text{NiAl}_{2.17}$ 촉매전극에 비해 우수한 수소발생 활성과 내식성을 보여주었다. 촉매전극의 활성과 내식성에 대해 NiAl_xMo_y 코팅층에서 Al 함량(x)과 Mo 함량(y)은 최적값을 나타내었다. 즉, $\text{NiAl}_x\text{Mo}_{0.66}$ 코팅층에서 Al의 함량이 2에서 6으로 증가하면, 과전압이 감소하여 촉매전극의 활성과 내식성이 점차 향상되었으며, Al 함량이 6에서 8로 증가하면 촉매활성과 내식성은 다시 감소하였다. Mo 함량 역시 유사한 양상을 나타내어 NiAl_6Mo_y 코팅층에서 Mo 함량이 0.66인 경우 가장 높은 촉매활성과 내식성을 나타내었다.

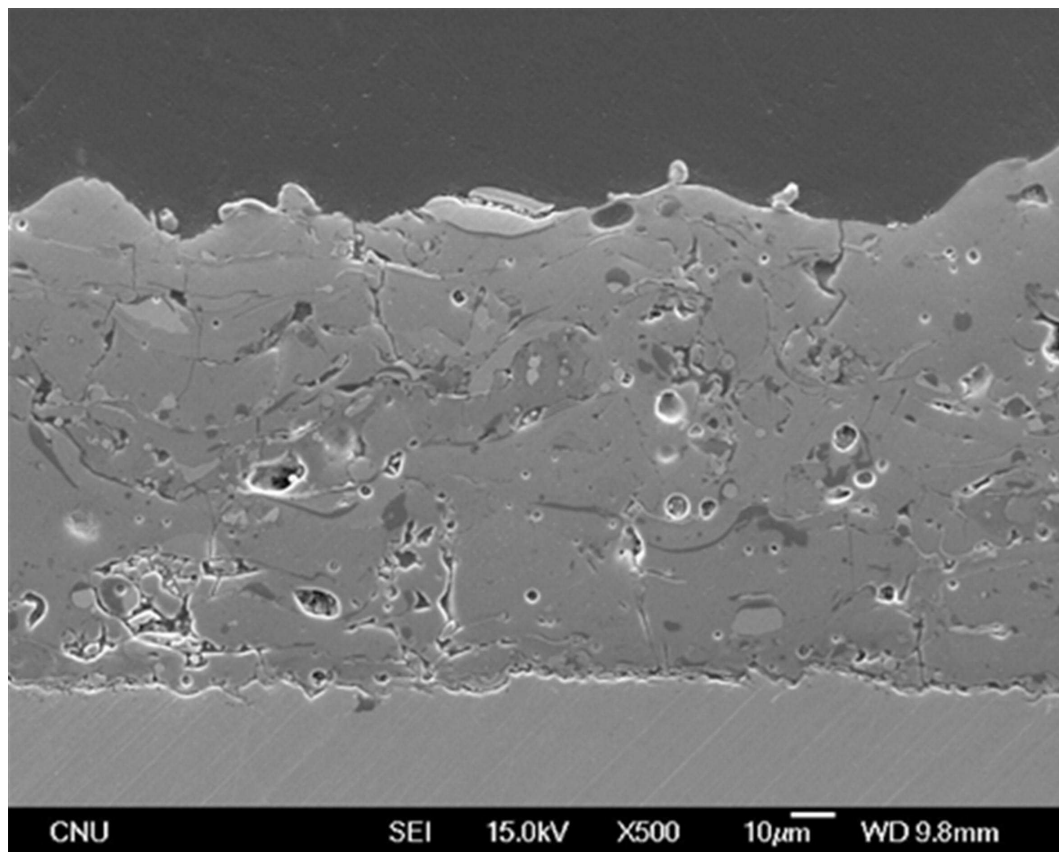
또한, 동일한 용사코팅재를 사용한다고 하더라도, 열처리 공정을 생략하고 제조한 $\text{NiAl}_6\text{Mo}_{0.66}$ 촉매전극은 촉매활성과 내식성이 크게 저하되어, 촉매전극의 제조공정에서 열처리 공정의 중요성을 확인할 수 있었다. 열처리에는 NiAl_xMo_y 코팅층 내에 미용융된 Mo 입자와 Ni 또는 Al과의 확산반응을 촉진하며, 수소발생 활성이 높은 3원계 Ni-Al-Mo 합금 상의 분율을 증가시키고 후속 화학적 침출 과정에서 다공성 촉매 코팅층으로의 변환을 용이하게 하는 것으로 사료된다.

도면

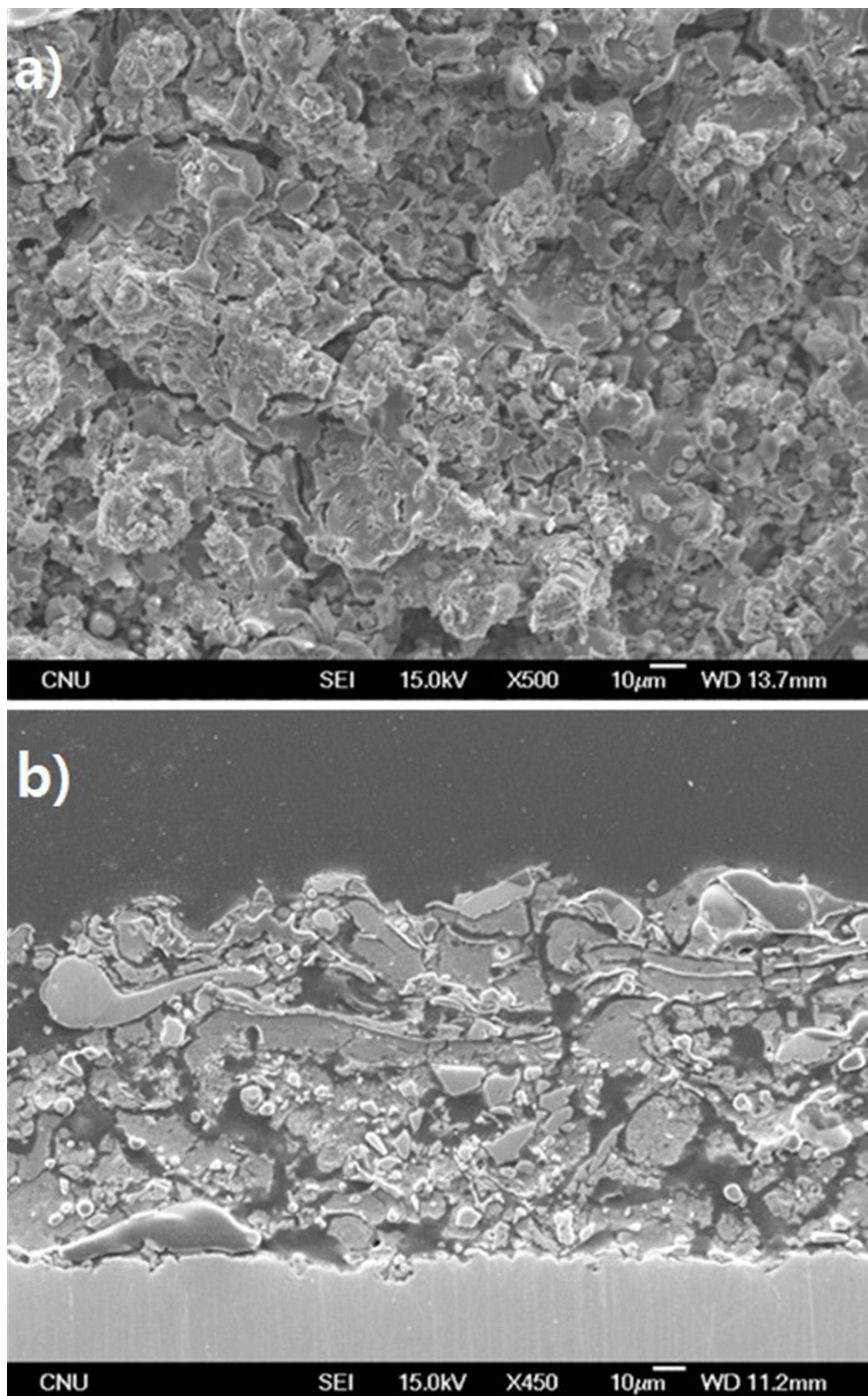
도면1



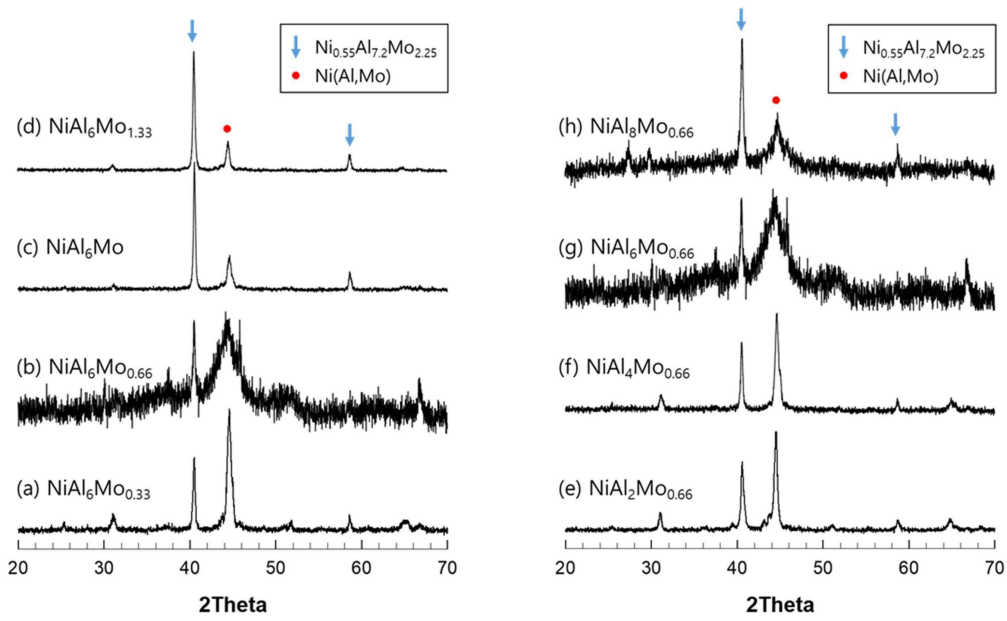
도면2



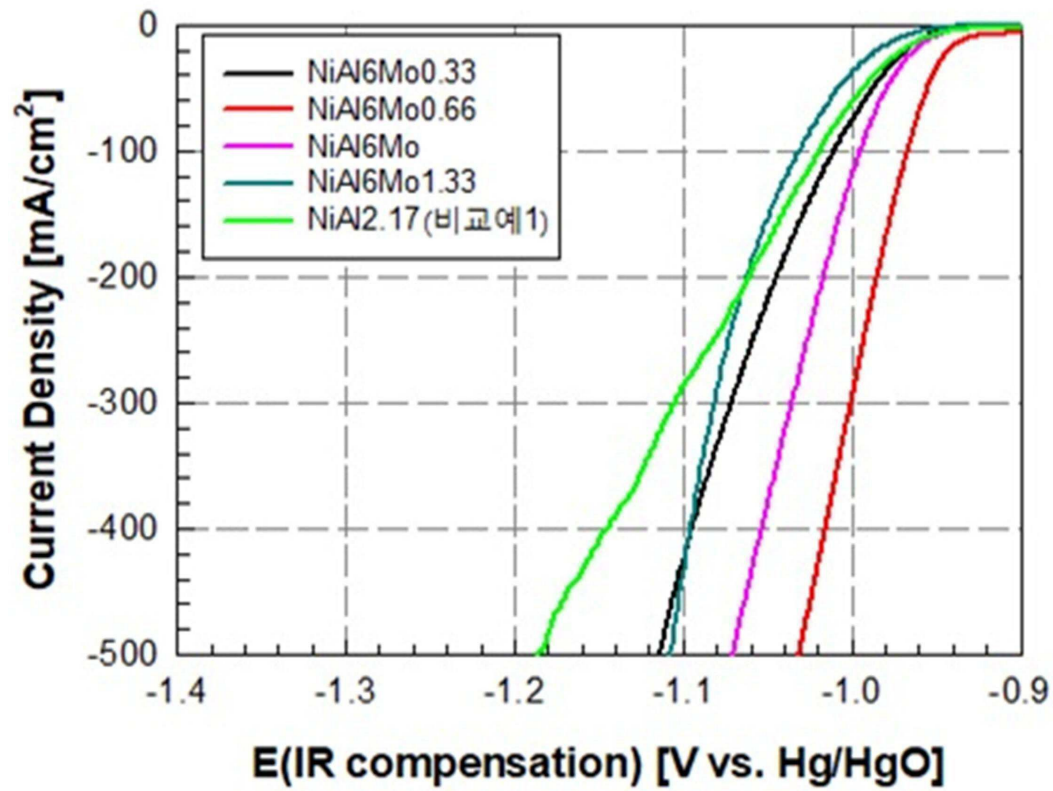
도면3



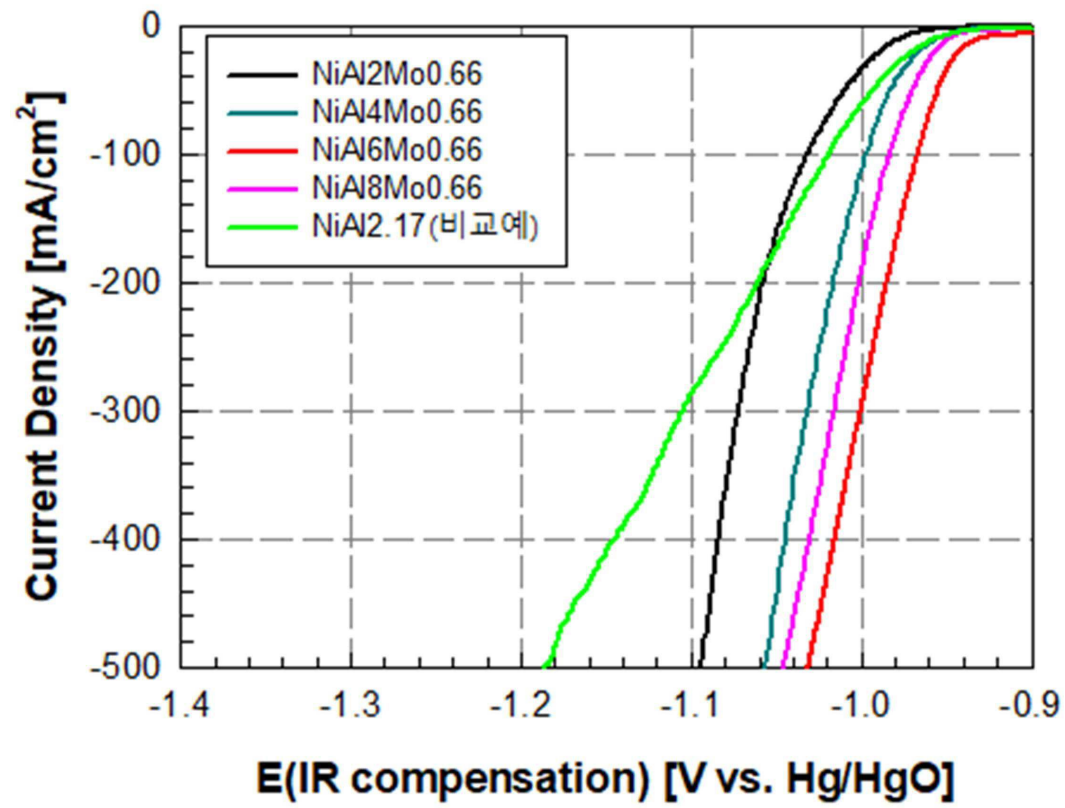
도면4



도면5a



도면5b



도면5c

