

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
C25B 11/04

(45) 공고일자 1984년09월26일
(11) 공고번호 84-001428

(21) 출원번호	특1981-0000256
(22) 출원일자	1981년01월28일
(30) 우선권주장	157582 1980년11월11일 일본(JP)
(71) 출원인	아사히 가세이 고오교오 가부시기가이샤 세꼬 마오미 일본국오오사까후 오오사까시 기다구 도지마하마 1쵸오메 2반 6고
(72) 발명자	요시다 미쯔오 일본국 미야자끼겐 노베오까시 아사히 마찌 6-4100 아사히 가세이 고오 교오 가부시기가이샤내 시라기 히로유키 일본국 미야자끼겐 노베오까시 아사히 마찌 6-4100 아사히 가세이 고오 교오 가부시기가이샤내
(74) 대리인	이필모

심사관 : 강석주 (책자공보 제973호)

(54) 수소 방출전극

요약

내용 없음

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

수소 방출전극

[도면의 간단한 설명]

제 1도는 전극피막의 니켈산화도와 전극의 수소방출전위(포텐셜) 관계를 나타낸 그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수소방출전극에 관한 것으로, 특히, 본 발명은 기계적 강도와 높은 내부식성 뿐만아니라 철의 전해석출이 발생하지 않음으로 인한 장기간의 안정성과 낮은 수소 과전압을 나타내는 수소방출전극에 관한 것이다. 기본적으로, 본 발명은 니켈산화물 및 코발트산화물 등의 적어도 한 금속산화물과, 니켈 및 코발트등의 적어도 한 금속을 함유하는 피막을 코우팅한 전기전도성 기재로 구성되는 수소방출전극에 관련된다.

최근, 에너지 비용의 급격한 상승으로 인하여 예컨대, 물 또는 염화알칼리 금속용액의 전기분해에 사용된 수소방출전극의 수소과전압을 낮추어 에너지의 불필요한 소모를 감소시키는 것이 매우 중요한 문제가 되었다.

이러한 목적으로, 수많은 연구 및 개발이 있었지만 산업적으로 실용적인 수소방출전극은 그 어느 것도 충분한 내구성은 물론 충분한 활성도 없이 아직 현실화되지 못했다.

종래의 공지된 수소방출전극은 철이나 연강으로 제조된 것들이다. 이들은 플레이트, 와이어스크린, 다공판, 전심금속등의 형태로 널리 이용되었다. 철은 가격이 저렴하고, 전극으로 사용할 때 비교적 수소과전압이 낮으므로 음극물질로 널리 이용되었다. 니켈이나 그 합금은 수소방출전극물질로 사용하는데, 니켈이나 그 합금은 종종 물의 전기분해에서 쌍전극금속으로 사용되며, 다른 목적의 수소방출전극 물질로서는 거의 사용되지 않는다. 이러한 이유는 니켈이나 그 합금의 값이 비싸고 저비용으로 유용될 수 있는 철에 대한 부식성이 없기 때문이다.

최근에, 낮은 수소과전압을 갖는 전극의 제조에 관해서 활성물질을 갖는 표면과 함께 전기전도성 기재로 구성되는 개선된 여러 가지 전극이 제안되었다. 예를들면, 전기전도성 기재는 알루미늄, 아연, 이산화아연, 몰리브데늄 등과 같은 부식성물질과 함께 니켈, 코발트, 백금족 금속과 같은 금속을 용융-스프레이, 도금하여 코우팅하고, 알칼리로 처리하여 부식부분을 선별적으로 침출시켜서 다공성구

조를 형성한 것이다.

상기 공정에 의해, 충분히 낮은 수소과전압을 나타내는 전극을 얻을 수 있다. 그러나, 이렇게 충분히 낮은 수소과 전압을 나타내는 전극은 기계적강도가 적고 부서지기 쉬우므로 산업적 규모로 장기간 사용할 수 없었다. 상기한 전극의 예로서, 전기전도성기재상에 알루미늄과 니켈을 상호확산시키고 알루미늄이 선별용해된 니켈-알루미늄합금층을 상기 기재위에 형성시키는 방법에 의해 제조된 전극(미국특허 제4,116,804호 참조); 용융스프레이 및 침출에 의해 형성된 코발트 또는 니켈피막의 전극(미국특허 제4,024,044호 참조); 미립자의 코발트 및 피르코니아로 이루어진 용융스프레이 혼합물피막을 코우팅표면의 최소한 한부분에 함유하는 전기전도성 기재로 된 전극(미국특허 제3,992,278호 참조); 니켈-몰리브덴합금으로 된 전기전도성 기재로 구성되는 전극(일본 특허원 제9130/1965)을 들 수 있다.

한편, 니켈, 코발트, 백금족금속같은 내부식성물질로만 코우팅한 전기전도성기재의 전극 및 침출등과 같은 화학처리에 따르지 않고 피막형성하는 전극은 일반적으로 기계적강도가 크나 수소과전압성은 낮다. 이러한 이유로서, 이러한 전극이 전기분해에 장기간 사용될때에 원료물질, 보조물질, 전기분해 조형성물질, 전극기질 등으로부터 조금씩 전기분해용액으로 들어오는 철이온에 의해 전극에 연속적으로 전해석출이 야기된다.

이러한 결과로, 전극은 비교적 짧은 시간에 철의 수소과전압치를 나타내는데, 이에 따라 상기한 전극의 효율이 감소된다. 이러한 전극의 예로서, 하나의 전극은 금속니켈 또는 텅스텐 카바이드의 분말로 기재를 용융스프레이하여 형성한 피막의 제1철금속기재로 이루어진 전극(미국특허 제4,049,841호 참조); 전기전도성 기재를 니켈도금하고 열처리하여 제조한 전극(일본 특허공개정보 제 115675/1978 및 115676/1978참조). 더우기, 내부식성물질만의 피복물을 갖는 전기전도성물질로 구성되는 전극의 예로써 미립자 백금족 금속을 분산시킨 니켈이나 니켈합금피복물의 전극을 들 수 있다(일본 특허공개공보 110983/1979참조). 그러나, 이러한 전극은 소요되는 백금족 금속값이 비싸다는 단점이 있으며, 게다가 피막 층, 활성층으로서 운반된 백금족금속의 박락(벗겨져 떨어짐)으로 이하여 전극이 소모되었으며, 이에따라 장기간 사용시 전극의 활성이 손실되었다.

더우기, 전극의 전기전도성기재가 철로 되어 있고, 형성된 피막이 다공성 구조로 되어 있을 경우, 이러한 전극의 사용시에는 전기분해 용액이 낮은 수소과전압의 다공성 피막을 투과하여 기재의 철분이 부식하고 용해되는 원인이 된다. 이러한 까닭에 전극의 장기간 사용중에 전극의 피막이 벗겨지고 제거되며, 철용액이 용해되므로 전극의 수소방출전위(포텐셜)가 낮았다. 상기한 전극은 미국특허 제 3,992,278호 및 4,024,044호에 설명되어 있다. 본 발명자들의 경험에 따라 전해용액에서 전기분해를 계속하는 중에 철이온의 농도가 증가함을 관찰할 수 있었다. 상기 전극을 이용한 전기분해가 진행되는 중에, 전극의 수소과전압은 점차로 증가하였으며, 상기전극의 수소방출전위는 연강으로 제조된 전극의 전위와 다르지 않았다. 상기 전기분해개시 수개월후에, 전극의 피막이 벗겨지는 것을 관찰할 수 있었다. 그외에, 전극에 활성피막을 코우팅하기 위해, 전기전도성 기재상에 활성성분을 전기도금하거나 무전해도금하는 방법들이 제시되어왔다. 이들중, 일반적으로 통용되는 방법은 전기도금이나 무전해도금으로 다수의 활성성분을 전기전도성기재에 용착시키는 방법과 전기도금이나 무전해도금으로 한 활성성분을 전기전도성기재에 용착시키는(반면에 다른 성분은 전술한 성분과 함께 동시에 분산식으로 용착된다) 방법이 있으나, 상기 두가지 방법은 균일한 코우팅을 얻기 어려울 뿐만 아니라, 제조조건의 제어가 복잡하기 때문에 산업적 규모로 수소방출전극을 제조하는 데에는 적합하지 않았다.

낮은 수소 과전압을 나타내는 수소방출전극을 개발하기 위해, 본 발명자들은 많은 비용을 투자하여 연구를 하였던 바, 하기 사실을 발견하였다. 즉, 니켈산화물 및 코발트산화물 등의 적어도 한 금속산화물과, 니켈 및 코발트 등의 적어도 한 금속을 수소방출전극에 코우팅했을 경우, 상기 전극은 극히 낮은 수소과전압을 나타내었다.

더우기, 본 발명자들은 수소방출전극의 수명에 대해서도 연구한 결과 그 수명은 전기분해중에 나타나는 전극의 전극전위 및 전극의 전기전도성 기재와 관련이 없다는 것을 발견하였다. 즉, 전극수명 결정요인은 -0.98 VS NHE (표준수소전극)를 비교해 볼 때 전극 수소방출전위의 회귀도(회귀원소)에 따라 변화한다.

본 발명은 상기의 새로운 발견을 기초로 하여 완성된 것이다. 따라서, 본 발명의 첫번째 목적은 내부식성 및 기계적강도가 우수하고, 뿐만아니라 장기간 낮은 수소과전압을 나타내며, 안정한 수소방출전극을 제조하는 것이다. 또다른 목적은 상기한 수소방출전극을 비교적 용이하고 생산성 높게 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다. 이하, 첨부한 도면과 함께 본 발명을 설명하고자 한다. 본 발명에 의한 수소방출전극은 니켈산화물 및 코발트산화물 등의 적어도 한금속산화물과, 니켈 및 코발트 등의 적어도 한금속을 코우팅한 전기전도성 기재로 구성되는 것이다.

전기분해조에 대해배치된 한쌍의 전극사이를 흐르는 전류는 수평 및 수직적으로 불균일한 전류분포이다. 이러한 불균일전류분포는 대향전극간의 거리차, 전극의 형상, 전해용액내의 불균일한 기포속도 및 분할벽구조의 불균일한 저항분포에 기인한다. 이러한 이유로서 수소방출전극에 대해 전극 및 전압이 전극부분에 따라 변한다. 즉, 전류는 대향전극을 마주하는 수소방출전극의 정면부에 집중된다. 다시 말해서, 이 부분들에서는 기포속도가 비교적 작다. 따라서, 비교적 높은 수소과전압이 전류가 집중되는 부분에서 나타나므로 비교적 낮은 귀전위를 야기시킨다. 한편, 수소방출전극의 후측 부분에서는 적은 전류가 흐르는바, 기포속도는 비교적 크다. 따라서, 비교적 적은 수소과전압은 적은 전류만이 흐르는 부분에서 관찰되어 귀전위를 나타낸다. 이러한 환경하에서 편의상 전극의 수소방출 전위치로써 수소방출전극의 후측부분에서 측정된 값이 사용된다. 보통, 산업적 규모의 전기분해에서 전기분해 용액은 소량일지라도 중금속이온(주로 철이온)을 함유한다. 예를들면, 이러한 철이온은 보조 이온의 불순물 또는 주원료물질의 불순물로서 전기분해용액에 들어간다. 이러한 경우에는, 장치로부터 용해된 소량의 철이 전기분해용액에 들어간다. 일반적으로, 수소방출전극을 사용하는 전기분해의 전해용액이 0.1-10ppm의 철이온을 포함함은 공지된 바이다. 알칼리할라이드의 전기분해 경우에 양극실에 공급된 원료물질로서의 할라이드는 수 ppm내지 약 100ppm의 철을 함유한

다. 양극 실층의 철은 이온교환막, 다공성막등과 같은 분할막을 통하여 음극실로 이동한다.

한편, 본 발명자들이 조사한바, 수소가 방출된 전기분해에서 전극의 수소방출전위가 $-0.98V$ VS NHE를 비교해볼 때 덜 희귀할 경우 소량의 철이 시간경과에 따라 연속적으로 활성전극의 표면에 환원용착되고 축적되었다. 전기분해가 더욱 진행될 경우 1-수개월 이내에 환원용착에 의해 활성전극표면이 완전 덮혀지고 이에 따라 연강전극과 동일한 수소방출전위가 형성된다. 따라서, 활성전극이 초기에 나타냈던 수소과전압의 저하현상은 완전히 상실되었다. 또한, $-0.98V$ VS NHE와 비교해볼 때 덜 희귀한 수소방출전위를 갖는 전극수명은 수개월 이내에 끝날 것이다. 한편, $-0.98V$ VS NHE와 비교해볼 때 희귀한 수소방출전위를 갖는 전극의 경우에는 전해용액내의 소량의 철이 전극에 연속환원용착되므로써 전극수명이 결정되지 않는다. 그러나, 전극의 전기전도성기재가 철이나 연강으로 되어있는 경우 전해용액이 전극의 낮은 수소과전압 다공성피막을 침투하여, 기재중의 철분이 부식되어 용해하는 원인이 된다. 이 결과, 피막이 벗겨져 전극기재의 표면으로부터 제거된다. 전극의 피막이 벗겨져 제거되는 시간은 피막의 다공성에 따라 다르다. 이와 관련하여, $-0.98V$ VS NHE와 비교해볼 때, 희귀한 수소방출전위를 갖는 고효성피막은 다공성이 상당히 높으므로 전극기재가 피막의 기공을 통해 전해용액과 접촉된다. 이러한 까닭에, $-0.98V$ VS NHE와 비교해 볼 때, 희귀한 수소방출전극을 나타내는 피복전극을 사용하고 전극기재가 철일 경우, 철은 전기화학적으로 용이하게 용해제거된다. 본 발명의 전극기재로 사용되는 적합한 물질을 선택하기 위해서, 물질의 분극성곡선에서 얻은 데이터를 효과적으로 사용할 수 있다.

본 발명자들은 $-0.98V$ VS NHE와 비교해볼 때, 귀전위에서조차도 내부식성인 전기전도성물질을 조사하였다. 그 결과, 전극의 기재로 사용하기에 충분한 내부식성을 가지며, 상업적으로 사용하기에 용이한 니켈과 니켈합금, 오스테나이트형 스테인레스스틸과 페라이트형 스테인레스스틸을 발견하였다. 상기한 물질중 니켈 및 니켈합금과 오스테나이트형 스테인레스스틸이 바람직하다. 니켈과 니켈합금이 가장 바람직하다.

또한, 그 표면에 비다공성 니켈, 니켈합금, 오스테나이트형 및 페라이트형 스테인레스스틸피막을 함유하는 전기전도성 기재로 구성되는 것은 전극기재로서 사용하는데 가장 적합하다. 이러한 비다공성, 내부식성 피막은 전기도금, 무전해도금, 용융도금, 로울링, 폭발에 의한 압착, 금속피막, 증착, 이온화 도금과 같은 공지기술에 의해 얻을 수 있다. 전극기재형으로서는 전해시에 발생한 수소가스가 부드럽게 복귀되면서 수소가스에 의한 전류차폐로 인해 과잉전압 손실이 방지되고, 효율적인 전해 표면적역이 넓어서 전류가 거의 집중되지 않는 구조가 바람직하다. 상기 형태의 기재는 다공성금속(알맞은 두께, 기공크기 및 기공배열피치를 갖는), 전심금속(알맞은 장축과 단축의 길이를 갖는), 와이어드스크린(알맞은 와이어 직경을 가지며 상호인접한 와이어가 공간을 형성하는) 등으로 만들어진다. “내부식성분말물질”이란 니켈, 코발트, 크롬, 망간, 티타늄 및 이들의 산화물 등을 포괄한다. 이들중, 본 발명에서는 니켈, 코발트, 니켈산화물 및 코발트 산화물이 바람직하다(니켈산화물 및 코발트 산화물이 가장 바람직함). 알루미늄, 아연, 주석 및 텅스텐과 같은 알칼리수용액에 용해되는 물질들은 본 발명의 내부식성 분말물질에 포괄되지 않는다. 전술한 바와같이 본 발명에 따른 수소방출전극은 니켈산화물 및 코발트 산화물을 적어도 하나 함유하고, 니켈 및 코발트를 적어도 하나 함유하는 피막으로 구성되는 것으로 특히, 니켈과 니켈산화물을 포함하는 피막이 바람직하다.

여기에 사용한 “산화물”이란 금속산화물, 금속산화물의 혼합물을 포괄하는 것이다. 이들은 X선 회절계에서 확인된다.

여기에 사용한 “산화도”는 $H_1/H_1+H_0 \times 100$ 의) 값을 나타내는데, 여기서 H_0 는 피막이 X선회절계로 분석될 경우, 니켈 및 코발트로부터 선별된 금속의 가장 높은 강도의 X의 회절선 강도를 나타내는 피크의 높이를 나타내고 ; H_1 은 상기 금속산화물의 가장 높은 강도의 X-선회절선의 강도를 나타내는 피크의 높이를 표시한 것이다.

니켈 및 코발트를 함유하는 피막에서는, H_0 는 피막에 함유된 금속에 대해 산출된 피크높이의 산술평균을 나타내고, H_1 은 상기 금속의 산화물에 대해 산출된 피크높이의 산술평균을 나타낸다.

제1도는 전극피막의 니켈산화도와 전극수소방출전위의 관계를 나타낸 그래프로써, 이 그래프는 50-150 μ 두께의 피막을 사용하여, 90°C에서, 25%수산화나트륨수용액중에서 측정한 것이다.

제1도에 명백히 도시된 바와 같이 전극피막에 니켈산화물이 존재함에 따라 $-0.98V$ VS NHE를 비교해볼 때 희귀한 수소방출전위를 갖는 전극이 산출된다. 산화도에 대해서, 즉, $H_1/H_1+H_0 (\times 100)$ 값(%)은 양호한 수소방출전위와 전극수명의 관점을 볼 때, 피막중의 니켈산화물이 20-90% 산화도를 갖어야 한다.

니켈산화물 및 코발트산화물 등의 적어도 한 금속산화물과, 니켈 및 코발트 등의 적어도 한 금속을 함유하는 피막을 수소방출전극에 코우팅하는 이유는 고효성도를 명백히 하고자하는 것이 아니고, 하기와 같다고 생각된다. 전극피막중의 니켈산화물 같은 금속산화물에는 금속이탈부분이 많이 나타나고 이러한 금속이탈부분은 수소이온 흡착, 원자에 대한 환원, 수소분자에 대한 상기 원자결합 및 수소가스의 탈착 과정에서 높은 촉매활성을 나타낼 뿐만아니라 니켈산화물에 전기전도도를 부여한다.

제1도에서 보는 바와 같이, 20-90%의 산화도를 갖는 피막은 지극히 실효성 있는 수소방출 전위를 나타낸다. 이러한 이유는 다음과 같다 : 상기 산화도의 범위가 적합한 이유는 0-50%의 산화도에서 산화도의 증가에 따라 촉매활성도가 증가하고 50-100%의 산화도에서 산화도의 증가에 따라 전기전도도가 감소하기 때문이다. 크롬, 망간, 티타늄, 및 이것의 산화물과 ; 니켈산화물 및 코발트산화물 등의 적어도 한 금속산화물과 니켈 및 코발트 등의 적어도 한금속을 함유하는 활성피막을 결합하면 안정한 활성피막을 형성하는데 효율적이었음을 주시해야 한다.

본 발명 전극의 일반적인 설명을 볼 때, 전극 피막의 두께는 10 μ 이상이 바람직하다. 피막두께가 10 μ 이하라도 어느정도 낮은 수소과전압을 갖는 전극을 얻을 수 있으나 최소량의 철이온들이 전극에 환원용착되지 않은 전위에서 뿐만아니라, 실용적인 전류밀도에서도 수소방출에 의한 전기분해를 수

행키위해서는 전극피막의 두께가 10μ 이상이어야 바람직하다. 피막두께의 상한계는 특별히 제한하지 않았으나 수백미크론 이상으로 두께가 증가하면 비례적인 이점없이 피막비용이 낮아진다. 코우팅할 전극면에 대해서는 특별한 제한이 없다. 전극의 용도에 따라서, 피막은 한면 또는 양면 또는 그 부분에서 전극상에 형성되기도 한다. 코우팅할 전극면을 결정함에 있어서 예컨대 전극의 수소과전압을 낮추는 것을 고려해야 한다. 두 말할나위없이 코우팅 속도가 커질수록 전극의 수소과전압은 낮아진다. 니켈산화물 및 코발트산화물 등의 적어도 한 금속산화물과, 니켈 및 코발트 등의 적어도 한 금속을 함유하는 피막을 전기 전도성기재에 형성시키는 방법으로서 금속염수용액을 기재에 적용하고 소결시키는 방법 ; 가압성형하고 소결시키는 방법 ; 전기도금하고 산화소성하는 방법 ; 무전해도금하고 산화소성하는 방법 ; 불꽃 스프레이링이나 플라즈마 스프레이링 등의 용융스프레이링방법 ; 폭발압착 방법 ; 증착법 등의 공지기술을 사용한다.

이들 방법중 용융스프레이링법이 가장 적합하다. 용융스프레이링은 니켈, 코발트, 니켈산화물 및 코발트산화물 등은 물론 크롬, 망간, 티타늄 및 그 산화물 등을 적어도 하나 구성하는 내부식성물질을 사용, 수행하는 것이다. 본 발명에서는 상기방법들로 형성된 피막을 환원처리하지 않는 것이 바람직하다.

코우팅방법중 용융스프레이링방법에 관한 설명은 하기와 같다.

용융스프레이링에 앞서 전기전도성 기재를 예처리하는 것이 바람직하다. 예처리는 기재표면의 탈수지와 연마로 이루어진다. 상기에처리에 의해 기재표면의 얼룩이 제거되고, 상기기재와 형성된 용융스프레이링피막간에 큰 결합이 형성된다. 예처리방법으로서 특별한 제한은 없으나, 유기용액, 증기, 소성 등에 의한 탈수지조합에 있어서 산에칭, 블래스트 가공처리(예컨대, 그리트블래스팅, 쇼트블래스팅, 샌드블래스팅 또는 액체호오닝), 전기그라잉팅 등으로 그라잉팅하였다.

용융스프레이링에 의한 코우팅방법은 불꽃스프레이링, 플라즈마 스프레이링, 익스플션 스프레이링을 포함한다. 이들중 불꽃스프레이링과 플라즈마스프레이링은 본 발명에 사용하였다. 조사결과 스프레이링된 피막의 조성물 및 활성과 스프레이링조건간에는 특별한관계가 있었다. 일반적으로, 플라즈마스프레이링의 조건으로서, 분말물질의 입자 크기와 종류 스프레이된 피막의 두께, 플라즈마원료로서 플라즈마가스의 공급속도와 종류, 분말공급가스의 공급속도와 종류, 직류아아크의 전류와 전압, 스프레이 코우팅될 기재와 스프레이즐간의 거리, 스프레이코우팅될 기재면에 대해 스프레이링 노즐이 배치될 각도 등을 언급할 수 있다. 상기 언급된 조건들은 플라즈마스프레이링에 의해 코우팅된 피막의 조성물과 성질들에 다소 영향을 미친다. 특히, 본 발명자들의 실험에 의한바, 고전기화학활성과 낮은 수소과전압을 갖는 수소방출전극을 제조함에 있어 분말물질의 종류와 입자크기, 스프레이링노즐과 스프레이링 피복될 기재간의 거리, 플라즈마가스의 종류를 고려해야 한다.

기재와 스프레이 노즐간의 거리와 스프레이코우팅될 기재면에 대해 스프레이노즐이 배치될 각도는 피막산화도와 스프레이코우팅의 수득에 영향을 미친다. 코우팅될 기재와 스프레이노즐간의 거리가 너무 멀면 스프레이코우팅이 수득이 감소되지만, 피막산화도는 증가한다. 코우팅될 기재와 스프레이노즐간의 거리가 너무 가까우면 피막의 과열문제가 발생한다. 스프레이코우팅될 기재면에 대해 스프레이노즐이 배치될 각도에 대해서는 기재면의 상태에 따라 최고수득량의 스프레이된 피막을 산출하는 각도를 선택하는 것이 중요하다. 본 발명에서, 코우팅될 기재와 스프레이노즐간의 거리는 50—300mm가 바람직하며 스프레이 노즐이 배치될 상기각도는 약 30—150℃가 바람직하다. 이러한 전극은 40—50 A/dm²와 같이 비교적 높은 전류밀도에서, 즉 -0.98V VS NHE와 비교할 때 귀전위에서 수소를 방출할 수 있다.

X-선 회절계에 의한 생성피막에서 니켈산화물량을 분석한바, 플라즈마 스프레이된 니켈산화물 입자 크기의 감소에 따라 스프레이된 형성된 니켈산화물량이 감소하였다. 이러한 이유는 용융스프레이 과정중에 대기중의 산소혼란으로 인하여 분말금속니켈의 용융 및 용융분말금속니켈의 부분산화가 동일 건조하에 발생하기 때문이다. 더우기, 용융스프레이링에 의해 코우팅된 피막, 예컨대 니켈산화물만은 수소방출전극으로써 활성이다. 상기 피막을 X선 회절계로 분석한바, 니켈산화물의 주요부분이외에 피막의 니켈금속도 동일조건하에 부분형성되었다. 이 이유는 용융스프레이 불꽃의 중심부가 강한 환원성대기로 구성되었고 일부 니켈산화물이 용융스프레이시에 니켈산화물의 용융과 함께 동시에 환원되기 때문이다. 용융스프레이시에 형성된 니켈산화물과 용융스프레이된 니켈산화물은 지극히 단시간 내에 고온에서 다음 루트를 밟는다 : 금속용융→금속산화물 형성→고용화 및 금속산화물의 용융→고용화.

이들은 그 조성물들이 비양론적이기 때문에 수소방출적극으로서 대단히 활성이다. 전술된 바와같이, 활성피막형성에 유용한 분말물질의 종류는 니켈, 코발트 및 이들의 산화물 등의 적어도 하나이다. 가장 바람직한 분말물질은 니켈 및 니켈산화물 등의 적어도 하나인 것이다. 하기 설명은 주로 니켈 및 니켈산화물에 대한 것이다. 전술한 바와같이, 용융스프레이링에 의해 피막을 형성할 경우, 분말물질의 입자크기 또는 직경 및 그 분포도는 형성피막의 산화도, 전극의 전기전도성 및 분말물질의 스프레이링 수득량에 큰 영향을 미친다. 분말물질로서는 상기의 것들이 바람직하게 사용된다. 평균입자크기는 0.1—200 μ , 바람직하게는 1—50 μ 이다. 평균입자크기가 200 μ 이상이면 형성피막의 산화도가 작고 피막의 산화도가 작고 피막의 활성도가 불충분하다. 상기 피막을 갖는 전극으로서는 수소방출전해를 오래도록 수행하기 불가능하나 수소과전압을 낮은 수준으로 안정하게 유지할 수 있다. 한편, 평균입자크기가 0.1 μ 보다 작으면, 분말물질의 스프레이링수득량이 대단히 감소하는 경향이 있다. 플라즈마스프레이링에서 플라스 공급원으로 사용된 기체들은 질소, 산소, 수소 및 헬륨이다. 이들 기체로부터 산출된 플라즈마분사는 이들 기체 각각의 분자와 원자의 고유한 해리 및 이온화상태에 있다. 본 발명에 사용된 플라스마는 아르곤, 헬륨, 수소, 질소 및 그 혼합물이다. 분말물질을 고온 및 고속으로 전기전도성기재에 스프레이하는 플라즈마스프레이 기술에 의해서, 가열로 인한 변형을 야기시키지 않고 높은 전기화학활성 및 우수한 내구성을 부여해주는 스프레이된 피막의 수소방출전극을 제조할 수 있다. 전술한 바와같이, 피막내의 활성니켈산화물량은 플라즈마스프레이링의 원료물질로서 분말금속니켈에의 입자크기를 선택하고, 플라스마 스프레이링의 원료물질로서 니켈산화물을 사용하고 적합한 플라즈마 스프레이링 조건을 선택하므로써 조절할 수 있다.

본 발명전극은 이온교환막법이나 격막법, 염화나트륨 이외의 알칼리 금속할라이드의 전해, 수전해, 글라우비염의 전해 등에 의해서 염화나트륨을 전해하는데 수소방출을 극으로 유용될 수 있다. 본 발명의 전극과 접촉하는 전해용액은 알카린이 양호하다. 본 발명의 전극과 함께 사용될 전해조 형태는 단극배열이나 쌍극배열이다. 본 발명의 전극을 수전해에 사용할 경우에는 쌍극전극으로 사용된다. 상기 설명은 주로 니켈 및 니켈산화물에 대한 것이었다. 이와 관련해서, 전술된 동일설명을 인지해야 할 것이다.

본 발명은 하기 실시예로 더욱 상세히 설명될 것인데 이는 본 발명의 영역을 제한코저하는 것은 아니다.

[실예시 1 및 비교실예 1]

2개의 10cm × 10cm, 1mm두께 니켈 201(ASTM B162 및 UNS 2201에 따른) 판을 편칭하여 3mm피치의 60°-지그재그 배열로 정상각형의 정점에 직경 2mm의 원형구멍이 배열된 1쌍의 다공판을 만든후, 상기 각각의 다공판을 일본공업 표준번호 25(체크기 500-1190μ)의 입자크기를 갖는 A' O₃ 로 블라스트(송풍)시키고 트리클로로 에틸렌으로 탈수지시켰다. 또한, 상기 다공판 각각을, 그 양면상에, 후술될 플라스마 스프레이로, 적어도 99% 순도와 입자직경 4-7μ의 분말니켈로 용융스프레이 코우팅하였다. 플라스마스프레이는 평균 150μ의 피막을 갖는 전극 A₁을 만들기 위해 각면에 12회 반복하였다.

플라스마 스프레이는 하기의 평균스프레이 파라미터를 사용하여 실시하였다 :

아르곤과 수소의 플라스마가스 공급속도 : 각각, 4리터(표준상태)/시간 및 0.5(표준상태)/시간, 분말공급 가스로서 아르곤의 공급속도 1.5리터(표준상태)/시간, 스프레이거리 : 15cC, 스프레이각 : 90도

상기한 조작을 전극 A₂, A₃, A₄를 얻기위해 반복한다. 물론 여기에서도 인코로이 825(미국의 국제니켈컴페니에서 제조시판된 합금의 등록상표), 인코넬 600(미국의 국제적인 컴페니에서 제조시판된 합금의 등록상표), 코넬 400(미국의 국제니켈컴페니에서 제조시판된 합금의 등록상표)를 니켈 201대신 기재물질로 사용하였다. 이렇게 얻은 한쌍의 전극의 4종류에서 한 샘플을 X선 회전 분석하여 Ni에 대한 결정면(111)피크의 높이와 NiO에 대한 결정면(012)피크의 높이를 계산, 니켈의 산화도를 결정하였다. 4개전극의 산화도[NiO/NiO+Ni(×100)]는 모두 45%이었다.

전극 A₅를 얻기위해 니켈 201대신에 연강으로 만든 다공판을 사용하는 것외에도 상기 방법을 반복하였다. 산화도[NiO/NiO+Ni(×100)]는 44%이었다. 비교목적으로, 다공판을 분쇄하고 코우팅하지 않은 것외에 상기 방법을 반복하여 전극 B₁을 제조하였다.

5종류의 A₁-A₅ 전극과 전극 B₁의 서로 다른 샘플 각각을 25% 수산화나트륨 수용액을 함유하는 전해조에서 음극으로 설치하고 니켈판은 양극으로 설치하였다.

전기분해는 수소방출을 위해 표1에서 지시한 바와같은 전류밀도에서 90℃로 수행하였다. 음극의 수소방출전위는 루진모세관을 표준수은-산화수은 반전지의 뒷면에 연결하고 교대로 상기 음극의 뒷면에 연결하는 방법으로 측정하였다. 측정결과는 표1과 같다.

[표 1]

전극번호	기재에 사용된 물질	니켈-용융스프레이 피막층, μ	수소-방출전위, V VS NHE	
			20A/dm ²	40A/dm ²
A ₁	니켈 201	150(양면)	-0.86	-0.83
A ₂	인코로이 825	150(양면)	-0.86	-0.83
A ₃	인코넬 600	150(양면)	-0.86	-0.83
A ₄	코넬 400	150(양면)	-0.86	-0.80
A ₅	연강	150(양면)	-0.87	-0.81
B ₁	연강	없다(블라스트만하였음)	1.05	-1.12

루테튬산화물, 지르코늄산화물 및 티타늄 산화물로 구성된 피막으로 코우팅된 티타늄 전심금속으로 된 음극과 양극, 그리고 등록상표 “에시플렉스 K-105”(야사히 가세이 고오교오 케이. 케이. 회사 제조)인 카르복실산형 양이온 교환수지막을 갖는 전해조를 마련하여 상기막에 의해 분할된 음극실과 양극실을 형성하였다.

음극으로서, 상기 전극들을 전해조에 각각 사용하였다. 양극실에 175g/리터 농도의 소금을 공급하고 음극실에 25%수산화나트륨수용액을 공급하면서 40A/dm², 90℃에서 전기분해를 계속하였다. 양극의 수소방출전위와 음극-전극전압을 측정하여 측정결과를 표2에 나타내었다.

[표 2]

전극번호	음극-양극전압, 40A/dm ² 에서의 V			수소-방출전위, 40A/dm ² 에서의 V (VS NHE)		
	초기단계	950시간후	3200시간후	초기단계	950시간후	3200시간후
A ₁	3.20	3.20	3.21	-0.89	-0.89	-0.90
A ₂	3.21	3.20	3.20	-0.89	-0.89	-0.89
A ₃	3.21	3.21	3.21	-0.90	-0.89	-0.90
A ₄	3.20	3.21	3.20	-0.90	-0.90	-0.89
A ₅	3.23	3.29	3.44	-0.91	-0.94	-1.10
B ₁	3.45	3.46	3.45	-1.12	-1.11	-1.13

전극 A₅에 대해서, 동일속도에서 양극-음극전압과 수소방출전위를 변화시킨바, 전기분해 개시 3200시간 경과후, 전극 A₅와 B₁간의 양극-음극전압 및 수소방출전위에 차이가 없었다. 전기분해 3200시간이 경과한후 전극 A₅와 B₁을 실험하기 위해서 전해조를 분해하였다. 전극 A₅와 B₁의 대부분 표면이 흑색물질로 덮혀져 있음이 관찰되었고 X-선 회절분석에 의해 흑색물질이 환원된 철로 나타났다. 전극 A₅ 표면에 고착된 환원철을 제거하여 플라스마 스프레이층을 실험한바, 피막이 부분적으로 벗겨졌고 플라스마스프레이층의 일부가 기재로부터 떨어져 나갔다.

전극 A₁, A₂, A₃, A₄에 대하여, 특이한 변화는 전극을 전해조분해하에 실험할 때에 관찰되지 않았으며 전기분해가 개시 3200시간 경과후에도 관찰되지 않았다. 특히, 본 발명에 따르는 양극-음극전압과 전극의 수소방출 전위는 최초단계에서와 같이 변화되지 않은 상태로 유지되었으며 전극표면상의 철 증착과 플라스마스프레이층의 벗겨짐은 관찰되지 않았다.

[실시예 2]

4개의 5cm×5cm, 1mm두께 인코넬 600판을 편칭하여 3.5mm피치의 60°-지그재그 형상으로 정삼각형의 정점에 직경 2.5mm의 원형구멍이 배열된 6개의 다공판을 만든후, 실시예 1과 같은 다공판을 실시예 1과 동일한 방법으로 예처리하고 실시예 1과 같은 방법으로 플라스마스프레이에 의해 니켈분말 및 니켈산화물로 상기 다공판 양면을 용융스프레이 코팅하여 전극 A₆, A₇, A₈, A₉을 얻었는데, 각면의 두께는 180μ이었다. 전극 A₆, A₇, A₈, A₉에 대하여, 플라스마스프레이의 원료물질은 입자크기가 표3에 나타난 전극에 따라 다양한 니켈분말이었다. 전극 A₁₀과 A₁₁은 각각, 분말니켈-니켈산화물 혼합물(50:50)과 니켈산화물분말을 플라스마스프레이 코팅에 의해 얻는다.

이렇게 제조한 제조한 4종류의 전극을 25%수산화나트륨 수용액을 함유하는 전해조에서 음극으로 니켈판은 양극으로 설치한다. 전기분해는 수소방출을 위해 표3에 나타난 바와 같이 전류밀도에서 90℃로 수행한다. 음극의 수소방출 전위는 실시예 1과 같은 방법으로 측정한다. 측정결과는 표3에 나타내었다. 전극은 X선 회절표의 정점높이로부터 산화도[NiO/NiO+Ni(×100)]에 대해 X-선 회절에 의해 분석하였다. 그 분석결과는 표3에 나타내었다.

[표 3]

전극물질	분말물질	입자의직경 μ	피막의 산화도%	수소-방출전위, V VS NHE	
				20A/dm ²	40A/dm ²
A ₆	니켈	4-7	44	-0.87	-0.89
A ₇	니켈	2-5	58	-0.87	-0.89
A ₈	니켈+니켈산화물(50:50)	4-7	66	-0.87	-0.90
A ₉	니켈산화물	3-8	88	-0.90	-0.94

[실시예 3]

8개의 5cm×5cm, 1mm두께 인콜로이 825판을 편칭하여 3mm피치의 60°-지그재그 형상으로 정삼각형의 정점에 직경 1.5mm의 원형구멍이 배열된 8개의 다공판을 만든후, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하고 상기 다공판의 양면에 실시예 1과 같은 방법(질소와 수소의 혼합가스를 플라스마가스로 사용하는 것 외에)으로 플라스마스프레이에 의해 니켈분말을 용융스프레이에 의해 니켈분말을 용융스프레이하여 전극 A₁₂, A₁₃, A₁₄, A₁₅, A₁₆, A₁₇, A₁₈, A₁₉를 얻었는데 각 피막의 두께는 표4에 나타내었다. 전극 A₁₀-A₁₄는 그 두께가 25-400μ이며, 각 전극피막의 양면두께는 동일하였다. 전극 A₁₅는 전면에 150μ-두께의 피막을 형성하고 뒷면에 50μ-두께의 피막을 형성하였다. 전극 A₁₆은 전면두께가 200μ이고, 뒷면두께는 25μ이었다. 전극 A₁₇는 양면의 두께가 10μ이다. 어떤 경우에도, 플라스마스프레이는 직경 4-7μ의 니켈분말을 사용하여 실시한다.

이렇게 제조한 8개의 전극은 25%수산화나트륨수용액을 함유하는 전해조에서 음극으로, 니켈판은

양극으로 사용하였다. 전기분해는 수소방출을 위해 표4에 나타난 전류밀도에서 90℃로 수행된다. 음극의 수소방출전위는 실시예 1과 같이 측정한다. 측정결과는 표4에 나타내었다.

[표 4]

전극번호	피막의 두께, μ 앞면 뒷면	산화도 %	수소-방출전위, V VS NHE	
			20A/dm ²	40A/dm ²
A ₁₀	25/ 25	42	-0.93	-0.96
A ₁₁	50/ 50	42	-0.89	-0.92
A ₁₂	100/100	44	-0.87	-0.90
A ₁₃	200/200	45	-0.87	-0.89
A ₁₄	400/400	48	-0.87	-0.89
A ₁₅	150/150	45	-0.87	-0.89
A ₁₆	200/200	45	-0.88	-0.90
A ₁₇	10/ 10	40	-0.98	-1.03

루테늄산화물, 지르코늄산화물 및 티타늄산화물로 구성된 피막으로 코팅된 티타늄 전심금속으로된 음극과 양극, 그리고 등록상표 “아시플렉스 K-105” (아사히 가세이 고오교오 케이. 케이. 일본)인 카르복실산형 양이온 교환수지막을 갖는 전해조를 마련하여 상기막에 의해 분할된 양극실과 음극실을 형성하였다. 음극으로서 상기전극들을 전해조에 각각 사용하였다. 양극실에 175g/리터농도의 소금을 공급하고 음극실에 25%수산화나트륨 수용액을 공급하면서 전류밀도 40A/dm², 온도 90℃로 전기분해를 계속하였다. 전기분해 개시 2400시간 경과후에 전극 A₁₀-A₁₆의 수소-방출전극과 음극-A, 전압은 변화하지 않았다. 전극 A₁₀-A₁₆을 각각 포함하는 7개의 전해조에서 전기분해한 양극음극전압은 3.18-3.26V내에서 변화하였고 전극의 수소방출전위는 -0.89-0.97V VS NHE내에서 변화하였다. 전기분해개시 2400시간 경과후 전해조를 분해하여 수소방출전극 A₁₀-A₁₆을 실험하였다. 극표면철용착 및 플라스마스프레이 피막의 벗겨짐이 관찰되지 않았다.

대조적으로, 초기단계에서 양호한 성능을 나타내는 전극의 전해조에서 전기분해하였으나 음극-양극 전압과 전극의 수소-방출전극이 시간이 흐르면서 변화하여 2000시간 경과후, 전극 A₁₇과 철제전극 사이의 수소-방출전위와 음극-양극 전압은 변화가 없었다. 즉 전극 A₁₇에 대한 음극-양극 전압은 초기상태의 3.32V에서 2000시간후의 3.48V, 전극의 수소방출전위는 -1.03에서 -1.11V VS NHE로 변화하였다. 전기분해 개시후 2000-2400시간 경과후, 상기 전압과 전위는 각각, 3.4V와 -1.11V VS NHE로 변화하지 않았다. 2400시간 전기분해후에 수소방출전극 A₁₇를 실험하기 위해 전해조를 분해하였다. 전극의 전표면은 철로 덮혀졌고 다공판원형구 20%가 막혔다.

[실시예 4]

5개의 5cm×6cm, 두께 1mm스테인레스스틸판(SUS 316L 일본공업 규격)과 1개의 5cm×6cm, 두께 1mm, E-브라이트 216(AirCo Co., U.S.A.)를 펀치하여 3mm피치의 60°-지그재그 배열로 정삼각형의 정점에 직경 2mm의 원형구멍이 배열된 6개의 다공판을 만든후 실시예 1를 실시예 1과 같은 방법으로 수행하고, 상기 다공판의 양면에 실시예 1과 같은 방법으로 플라스마스프레이에 의해 여러물질(하기 표5에 지시된)을 용융스프레이하여 170 μ 두께의 피막을 양면에 갖는 전극 A₁₈-A₂₃을 얻었다. SUS 316L판은 전극 A₁₈-A₂₂의 제조를 위한 기재로 사용하였고 E-브라이트 261-판은 전극 A₂₃의 제조를 위한 기재로 사용하였다. 전극 A₁₈은 코다트분말의 플라스마스프레이로 얻었고 전극 A₁₉-A₂₃은 니켈, 코발트, 니켈산화물, 코발트산화물 중의 두 개로 된 50 : 50혼합물의 플라스마스프레이에 의해 얻었다.

A₁₈-A₂₃의 6종류의 전극은 25% 수산화나트륨수용액을 함유하는 전지에서 음극으로, 니켈판을 양극으로 설치하였다. 전기분해는 표5에 지시된 바와같은 전류밀도에서 90℃로 수행하여 수소를 방출시켰다. 음극의 수소-방출전극은 실시예 1과 같이 측정하였다. 그 결과는 표5와 같다.

[표 5]

전극 번호	용융스프레이코우딩에 사용한 분말물질	입자직경 μ	산화도 %	수소-방출 전위	
				20A/dm ²	40A/dm ²
A ₁₈	코발트	5-10	40	-0.87	-0.90
A ₁₉	코발트 코발트산화물 (50/50)	5-10 3-8	65	-0.87	-0.90
A ₂₀	니켈, 코발트(50/50)	4-7 5-10	45	-0.88	-0.90
A ₂₁	니켈, 코발트산화물 (50/50)	4-7 3-8	65	-0.87	-0.90
A ₂₂	코발트, 니켈산화물	5-10 3-8	60	-0.86	-0.89
A ₂₃	니켈산화물, 코발트 산화물(50/50)	10-50	90	-0.80	-0.95

(57) 청구의 범위

청구항 1

전기전도성 기재에 피막을 코우딩한 수소방출전극에 있어서, 상기피막이 니켈산화물(NiO) 및 코발트산화물(CoO)의 적어도 한 금속산화물과, 니켈 및 코발트의 적어도 한 금속을 함유하고 하기식으로 정의되는 피막의 산화도가 20-90%이며, 환원처리됨이 없이 니켈, 코발트, 니켈산화물 및 코발트산화물중 적어도 하나로 구성되는 내부식성 분말물질을 용융스프레이하여 제조한 피막임을 특징으로 하는 수소방출전극.

$$\frac{H_1}{H_1 + H_0} \times 100$$

상기식에서, 피막을 X선 회절계로 분석한 경우; H_0 는 니켈 및 코발트로부터 선별된 금속중 가장높은 강도의 X선 회절선의 강도를 나타내는 피크높이. H_1 은 상기 금속산화물중 가장 높은 강도의 X선 회절선 강도를 나타내는 피크높이. 피막이 니켈 및 코발트 함유할 경우; H_0 는 피막에 함유된 금속에 대해 산출된 피크높이의 산술평균. H_1 은 상기 금속화물에 대해 산출된 피크높이의 산술평균.

도면

도면1

