

Physical Vapor Deposition 방법으로 제조된 Al-Ni 전극의 두께가 알칼라인 수전해 수소발생반응에 미치는 영향 연구

한원비 · 조현석 · 조원철 · 김창희[†]

한국에너지기술연구원 수소연구실

Understanding the Effect on Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Medium of Thickness of Physical Vapor Deposited Al-Ni Electrodes

WON-BI HAN, HYUN-SEOK CHO, WON-CHUL CHO, CHANG-HEE KIM[†]

Hydrogen Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

[†]Corresponding author :
chk14@kier.re.kr

Received 14 December, 2017

Revised 26 December, 2017

Accepted 29 December, 2017

Abstract >> This paper presents a study of the effect of thickness of porous Al-Ni electrodes, on the Hydrogen Evolution Reaction (HER) in alkaline media. As varying deposition time at 300 W DC sputtering power, the thickness of the Al-Ni electrodes was controlled from 1 to 20 μm . The heat treatment was carried out in 610°C, followed by selective leaching of the Al-rich phase. XRD studies confirmed the presence of Al_3Ni_2 intermetallic compounds after the heat treatment, indicating the diffusion of Ni from the Ni-rich phase to Al-rich phase. The porous structure of the Al-Ni electrodes after the selective leaching of Al was also confirmed in SEM-EDS analysis. The double layer capacitance (C_{dl}) and roughness factor (R_f) of the electrodes were increased for the thicker Al-Ni electrodes. As opposed to the general results in above, there were no further improvements of the HER activity in the case of the electrode thickness above 10 μm . This result may indicate that the R_f is not the primary factor for the HER activity in alkaline media.

Key words : Alkaline water electrolysis(알칼라인 수전해), HER(수소발생반응), Physical vapor deposition(물리적 기상 증착), Al-Ni electrode(Al-Ni 전극), Deposition thickness(증착 두께)

1. 서론

수전해는 전기에너지를 사용하여 물을 분해함으로써 수소와 산소를 생산하는 방법으로 1789년에 소개된 이래로 현재까지 다양한 산업분야에 적용되고 있는 기술이다¹⁾. 최근에는 온실가스 배출 규제로

인한 화석연료 사용의 제한에 따라 재생에너지 기술과 수전해 시스템을 연계시킨 새로운 형태의 전력 저장 기술에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이는 재생에너지의 간헐적이고 불확실한 출력의 문제점을 전력에너지 저장 및 수송의 매체인 수소에너지로 대체함으로써 해결할 수 있기 때문이다²⁻⁴⁾.

수전해 기술은 알칼라인 수전해, 고체고분자전해질 수전해, 고온수증기전기분해로 구별된다. 세 가지 기술 중 알칼라인 수전해 기술은 이미 상업적으로 검증된 기술로 대용량 수소 생산에 적합하고 타 기술과 비교하여 가격 경쟁력을 가지기 때문에 우리나라에도 가장 많이 보급된 기술이다. 하지만 알칼라인 수전해의 낮은 운전 전류밀도와 전력효율을 높이기 위해서는 수소 및 산소 반응에서의 과전압을 낮추고 내구성을 가질 수 있는 전극 개발이 필수요소이다.

알칼라인 수전해에 사용되는 전극 소재로는 높은 내식성⁵⁾과 수소발생반응에 전기화학적 활성을 나타내는 Ni 기반의 전극이 많이 연구되고 있다^{4,6)}. 대표적으로 사용되고 있는 raney nickel은 Al-Ni과 Zn-Ni 합금에서 Al과 Zn를 선택적으로 용출하여⁷⁾ 격자 내에 lattice vacancy를 생성하고, 이로 인해 증가한 활성점이 전기화학 반응 활성에 영향을 미친다고 알려져 있다. 이러한 raney nickel은 Ni 기재에 Ni 합금(Al_3Ni , Al_3Ni_2)을 플라즈마 스프레이(plasma spray) 또는 동시 증착(co-deposition) 방법을 이용하여 제조할 수 있다⁸⁻¹⁰⁾.

하지만 위 방법으로 제조된 raney nickel 전극은 내구성이 낮다는 문제점이 보고되고 있다¹¹⁾. 특히 플라즈마 스프레이 방법으로 제조된 전극은 코팅층과 기재 사이의 낮은 결합력으로 물리-화학적 물성이 약한 Ni 상이 형성되는 문제점이 있다. 따라서 최근에는 다공성 Ni 전극의 내구성을 높이기 위해 physical vapor deposition (PVD)법을 이용하여 전극을 제조하는 방법이 연구되고 있다^{12,13)}.

PVD는 금속 물질에 에너지를 가하여 기판에 박막을 형성하는 증착법으로 기재와 코팅층 사이의 결합력을 높이고 코팅층의 두께를 조절할 수 있다¹⁴⁾. 또한 co-sputtering 방법으로 합금의 결정크기 및 합금의 성분을 신뢰성 있게 조절하는 것이 가능하며¹⁵⁾ 비전도성 기재에 원하는 물질을 증착하여 전극으로 사용할 수도 있다^{16,17)}. 특히 Kjartansdóttir 등¹²⁾은 PVD로 증착한 Al 전극의 열처리 조건을 조절하여 Al-Ni 합금을 형성하였고, Al 용출로 형성된 다공성

구조의 Al-Ni 전극이 polished Ni 전극보다 수소발생반응에서 385 mV의 낮은 과전압을 보고하였다.

이와 같이 PVD 방법으로 제조한 전극에 대한 다양한 연구가 진행되고 있지만 PVD로 코팅된 전극의 두께가 전기화학적 활성에 미치는 영향에 대한 연구는 미비한 실정이다. 일반적으로 다공성 구조의 전극을 제조함에 있어 전극의 두께가 증가하면 열처리 및 용출과정을 거치며 전극의 강도가 약해질 수 있지만 동시에 roughness factor가 증가하여 전극의 활성이 향상된다고 알려져 있다¹²⁾. 따라서 전극의 두께를 조절하여 전극의 내구성 및 활성을 동시에 확보하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 PVD 방법으로 Al 코팅층의 두께를 효과적으로 조절하였고 열처리 및 Al 상의 선택적 용출과정을 통해 다공성구조의 PVD Al-Ni 전극을 제조하였다. 제조된 다공성 Al-Ni 전극의 알칼리 환경에서 수소발생반응에 대한 전기화학적 분석을 통하여 전극두께가 알칼라인 수전해 수소발생반응에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 Al-Ni 전극 제조

Sand blasting법으로 표면 처리된 직경 1 cm의 Ni 기재(bare Ni)의 산화물 및 오염물을 제거하기 위하여 90°C의 25 wt.% NaOH와 25°C의 18 wt.% HCl에 각각 1분간 담가 두어 오염물을 제거하였다. 준비된 Ni 기재는 증류수로 세척한 후 진공에 보관하여 산화물이 형성되는 것을 방지하였다.

Ni 기재는 Ar 가스를 이용하여 다시 한 번 오염물을 제거한 뒤 PVD 장치(DAEKI HI-TECH)에 장착하였다. Chamber 압력 5 mmTorr, DC 스퍼터 파워 300 W 그리고 Ar 가스 유속을 50 sccm로 하여 Ni 기재에 Al을 증착(AlNi)하였다. 코팅층의 두께는 증착시간을 변수로 하여 1-20 μm 범위로 조절하였고, 이를 610°C에서 30분간 열처리(AlNi-heat)를 하였다. 다공성 구조의 PVD Al-Ni 전극을 준비하기 위하여 80°C

의 30 wt.% KOH 용액과 10 wt.% $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 용액에 24시간 동안 전극을 담가 두어 Al 상을 선택적으로 용출(AINi-heat-L)하였다¹³⁾.

2.2 전극 특성 평가

증착된 전극의 단면 구조 및 성분은 scanning electron microscope (SEM; S-4800, Hitachi) 및 energy dispersive spectrometry (EDS; Hitachi)를 이용하여 각각 분석하였고, 전극의 결정구조는 x-ray diffraction (XRD; DMAX-2500, Rigaku)을 통해 분석하였다. 모든 전기 화학 특성은 potentiostat/galvanostat (biologic SP-240)를 이용하여 3-전극시스템으로 측정하였다. 전해질은 1 M KOH를 이용하였으며 기준전극과 상대전극은 Hg/HgO와 백금전극을 각각 사용하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)은 전압을 -1.0 V에서 -0.1 V 범위로 인가하며 주사속도는 10, 20, 50, 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 로 측정하였다. 선형주사전위법(LSV, linear sweep voltammetry)은 전압을 -0.8 V에서 -1.7 V로 인가하며 주사속도는 1 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 물리화학적 특성 분석

Fig. 1은 각각 Ni 기재위에 Al을 PVD 방법으로 20 μm 두께로 증착(AINi)하고 이를 610°C에서 30분간 열처리(AINi-heat)를 한 뒤 Al의 선택적 용출(AINi-heat-L)을 진행한 코팅층 단면 SEM 결과이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 Al은 Ni 기재 단면형태에 따라 그대로 증착된 것을 확인할 수 있었고, 열처리 및 Al의 선택적 용출을 진행한 뒤에도 초기 증착된 PVD Al-Ni 전극의 두께가 일정하게 유지(-20 μm)되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 증착된 코팅층은 열처리 후 보다 치밀해졌으며 Al의 선택적 용출을 진행한 뒤에는 다공성 구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

코팅층 단면의 Al과 Ni 성분을 확인하기 위하여

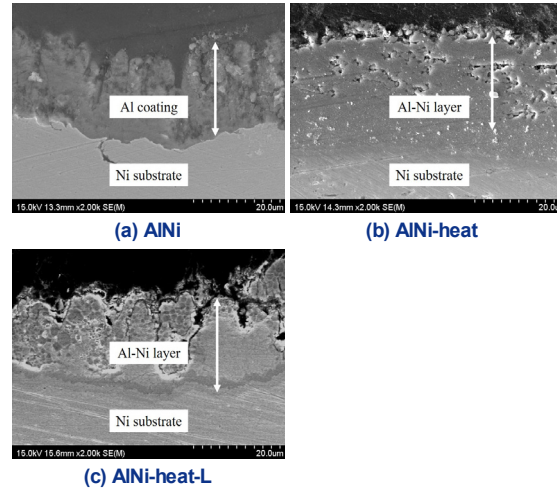


Fig. 1. SEM images of cross-sectioned PVD Al-Ni samples: (a) as-deposited; (b) after the heat-treatment; (c) after the selective leaching of Al

Table 1. Results from the cross section EDS analysis on PVD Al-Ni samples

PVD Al-Ni	(a) AINi	(b) AINi-heat	(c) AINi-heat-L
Al at. %	100	61	25
Ni at. %	-	39	75

EDS 분석을 실시하였으며 이의 결과를 Table 1에 나타내었다. Al을 증착한 코팅층은 100% Al으로 Ni 성분은 검출되지 않았다. 하지만 열처리 후 Ni 함량이 39%로 증가하였음을 확인할 수 있었다. Kjartansdóttir 등¹³⁾과 Janssen과 Rieck¹⁸⁾는 610°C에서 Al과 Ni을 열처리하면 Ni에서 Al 방향으로 확산(Diffusion)되어 Al-Ni 합금이 형성된다고 보고하였다. 이의 결과로부터 열처리 후 Ni의 함량이 39%로 증가한 것은 Ni에서 Al 방향으로 Ni이 확산되어 형성된 Al-Ni 합금에 의한 것으로 판단된다. 열처리로 형성된 Al-Ni 합금은 선택적 용출로 Al이 61%에서 25%로 감소하였고, 이러한 Al의 용출로 SEM에서 관찰된 다공성의 전극구조가 형성된 것으로 알 수 있었다. SEM 및 EDS 결과를 통해 확인된 Al 코팅층, 열처리 후 형성된 Al-Ni 합금과 Al의 선택적 용출에 의한 다공성 구조의 코팅층의 결정구조를 확인하기 위해 XRD 분석을

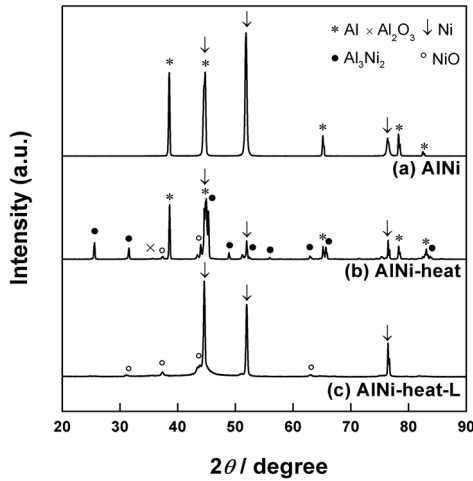


Fig. 2. XRD patterns of PVD Al-Ni samples: (a) as-deposited; (b) after the heat-treatment; (c) after the selective leaching of Al

수행하였다.

Fig. 2는 Al 코팅층(a), 열처리 후 형성된 Al-Ni 합금(b) 그리고 Al의 선택적 용출에 의한 다공성 구조 코팅 층(c)의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Al 증착 후 측정된 코팅층은 기재인 Ni (#.87-0712)과 증착된 Al (#.04-0787)의 특성피크를 보였다. 열처리 후에는 Al_3Ni_2 (#.03-1052) 및 NiO (#.47-1049)가 주로 형성되었고 Al, Al_2O_3 (#.46-1212) 그리고 Ni도 존재하였다. NiO와 Al_2O_3 는 합금을 형성하지 못한 Ni과 Al이 열처리 과정에서 산화과정을 거쳐 형성된 것이며 Al_2O_3 는 양이 소량이었어서 XRD 피크에서는 뚜렷하게 나타나지 않은 것으로 판단된다.

Al의 선택적 용출 후에는 Al 상은 나타나지 않았고 주로 Ni과 NiO 특성피크만을 보였다^{12,19)}.

610°C에서 Al과 Ni의 열처리로 주로 형성되는 Al-Ni 합금은 Al_3Ni 와 Al_3Ni_2 두 개의 상으로 보고되어 있다. Grain boundary에 존재하는 Ni 원자는 벌크의 Al상 안으로 확산되고 처음에는 Al_3Ni 가 형성되다가, 시간이 지나면서 Al_3Ni_2 상으로 변하게 된다¹²⁾. 따라서 제한된 Al에 충분한 열처리 시간이 주어지면 주로 Al_3Ni_2 상만 형성되게 된다¹⁸⁾. XRD 분석 결과로 볼 때, 본 연구에서의 열처리 시간은 코팅층을 주로 Al_3Ni_2 상으로 변환하기에 충분한 시간이라고 판

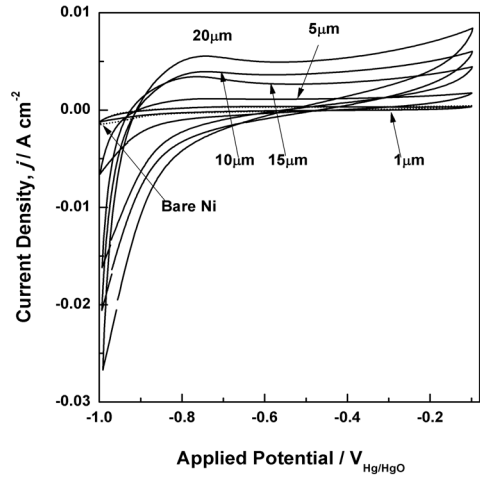


Fig. 3. Cyclic voltammograms recorded on the bare Ni and PVD Al-Ni electrodes with various deposition thickness in 1 M KOH solution at 25°C. The scan rate was set to 20 mV·s⁻¹

단된다. 열역학적으로 Al_3Ni_2 상은 Al-Ni 합금 중에서 Al 용출이 쉽게 일어나는 구조이다¹³⁾. 따라서 용출과정에서 대다수의 Al이 Al_3Ni_2 상에서 용출되었고 이로 인해 다공성의 구조가 형성되었음을 SEM과 XRD 분석을 통해 확인할 수 있었다.

3.2 전기화학적 특성 분석

다공성 구조의 PVD Al-Ni 전극두께에 따른 수소 발생반응(hydrogen evolution reaction, HER) 성능을 평가하기 위하여 전기화학적 특성 평가를 수행하였다. Fig. 3은 bare Ni과 1-20 μm 두께로 코팅된 PVD Al-Ni 전극을 전압 -1.0 V_{Hg/HgO}에서 -0.1 V_{Hg/HgO} 범위로 인가하며 주사속도 20 mV·s⁻¹로 측정한 순환전압 전류법(CV) 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 bare Ni을 포함한 모든 전극은 전압 -0.8 V_{Hg/HgO}부터 -0.7 V_{Hg/HgO}까지의 영역에서 Ni이 α-Ni(OH)₂로 산화되는 피크를 나타내고 -0.4 V_{Hg/HgO} 영역에서 double layer 충전을 나타내었다¹³⁾. 전극두께가 증가함에 따라 산화피크 면적과 double layer 전하량이 증가하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었고, 코팅된 전극두께에 따라 실제 전기화학적 활성면적을 정량적으로 계산하기 위하여 CV에서 전기이중층

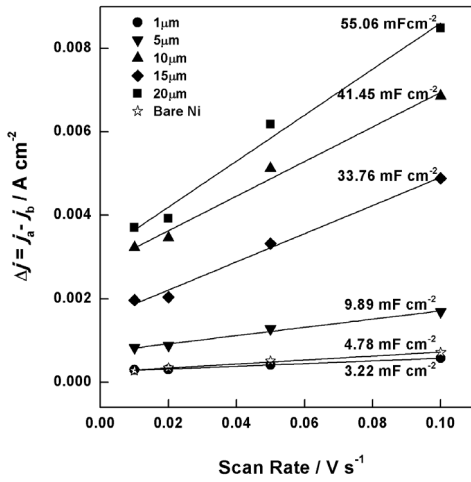


Fig. 4. The differences in current density at $-0.4V_{\text{Hg/HgO}}$ plotted against scan rate for the bare Ni and PVD Al-Ni electrodes (Slope: specific double layer capacitance)

커패시턴스(C_{dl} , double layer capacitance)를 구하여 Roughness factor (R_f)를 계산하였다.

Fig. 4는 bare Ni과 다양한 두께의 PVD Al-Ni 전극의 전기이중층 충전 영역, $-0.4 V_{\text{Hg/HgO}}$ 에서 주사속도(10, 20, 50, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)에 따른 산화-환원 전류 밀도의 차이를 나타낸 것이다. 전기이중층 커패시턴스는 CV에서 주사속도에 따른 산화-환원 전류 밀도의 차에 관한 식 (1)로 나타낼 수 있다²⁰.

$$\Delta j = v C_{dl} \tag{1}$$

여기서 Δj 는 산화-환원 전류밀도의 차이($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), v 는 주사속도($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) 그리고 C_{dl} 은 전기이중층 커패시턴스($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)를 나타낸다. 식 (1)로부터 구한 커패시턴스 값을 Fig. 4의 기울기로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PVD Al-Ni 전극의 두께가 $1\mu\text{m}$ 일 때 $3.22 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 커패시턴스 값을 나타내며 전극의 두께가 증가함에 따라 그 값이 증가하여 전극두께가 $20 \mu\text{m}$ 일 때 $55.06 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 커패시턴스 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

일반적으로 Roughness factor (R_f)는 전기화학적 활성면적을 평면의 표준면적으로 나눈 값을 의미한다. 본 연구에서는 PVD Al-Ni 전극의 커패시턴스 (C_{dl})를 bare Ni의 커패시턴스(C_b)로 나누어 R_f 를 계

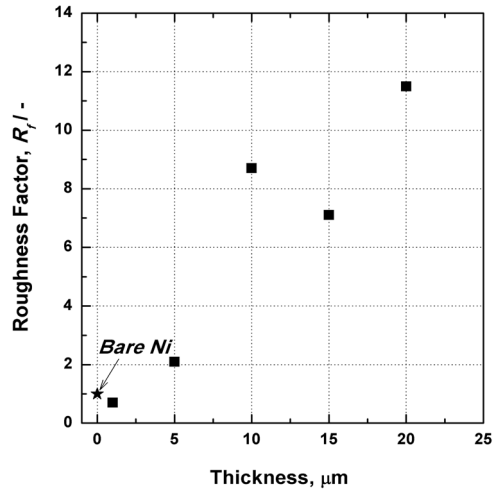


Fig. 5. Roughness factor of the bare Ni and PVD Al-Ni electrodes with deposition thickness

산하였다(식 2).

$$R_f = \frac{C_{dl}}{C_b} \tag{2}$$

Fig. 5는 bare Ni과 PVD Al-Ni 전극두께에 따른 R_f 값을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 R_f 는 전극두께에 비례하여 증가하며 전극두께가 $20 \mu\text{m}$ 로 증가하면 bare Ni보다 활성면적이 11배 이상 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 반면 증착두께가 $1 \mu\text{m}$ 인 PVD Al-Ni 전극의 R_f 는 bare Ni 전극보다 낮은 값인 0.7을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 1(a)의 SEM에서 확인할 수 있듯이 Al이 bare Ni 기재의 단면형태에 따라 그대로 증착되면서 bare Ni에서 $1 \mu\text{m}$ 보다 작은 기공이 Al 증착으로 채워지면서 R_f 가 감소한 것으로 사료된다. 따라서 PVD Al-Ni 전극의 코팅 두께가 $1 \mu\text{m}$ 보다 증가할 경우 bare Ni 보다 활성면적이 증가하는 것을 CV와 R_f 를 통해 확인할 수 있었다. 다음으로는 전극두께가 실제 전기화학적 활성에 영향을 확인하기 위하여 HER 영역에서 선형주사전위법(linear sweep voltammetry, LSV) 분석을 수행하였다.

Fig. 6은 bare Ni과 1-20 μm 두께로 코팅된 PVD Al-Ni 전극을 $-0.8 V_{\text{Hg/HgO}}$ 에서부터 인가하면서 주사속

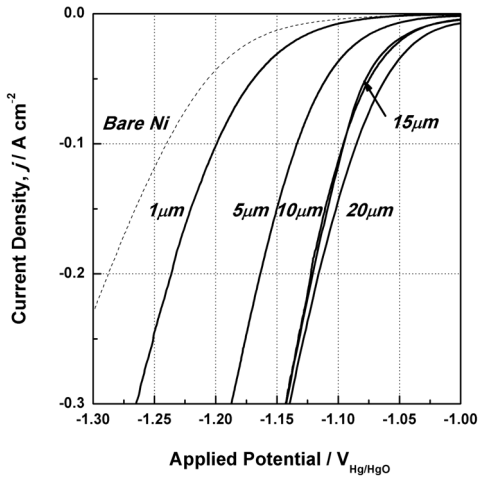


Fig. 6. Cathodic and potentiodynamic polarisations recorded on the bare Ni and PVD Al-Ni electrodes in 1 M KOH solution at 25°C. The scan rate was set to 1 mV·s⁻¹

도 10 mV·s⁻¹로 전압 영역 -1.0 V_{Hg/HgO} - -1.7 V_{Hg/HgO} 범위에서 측정하여 나타난 LSV 결과이다. 모든 PVD Al-Ni 전극은 bare Ni보다 향상된 HER 활성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 특히 코팅두께 1-10 μm까지는 측정된 전류밀도 범위에서 HER 활성이 크게 증가하다가 10 μm 이상의 두께에서는 유사한 활성도를 나타내었다.

이러한 수소발생반응에 대한 활성을 과전압의 정량적인 값으로 나타내기 위해 전류밀도 200 mA·cm⁻²에서 측정된 전압과 이론적인 수소발생 전압인 0.943 V_{Hg/HgO}의 차이로 과전압 값을 구하였고 이를 Fig. 7 (left ordinate)에 나타내었다. 또한 동일한 과전압 200 mV (-1.143V_{Hg/HgO})에서의 전극두께에 따른 전류밀도 값의 변화를 Fig. 7 (right ordinate)에 같이 표시하였다.

PVD Al-Ni 전극의 코팅 두께가 1 μm에서 20 μm로 증가할 때 전류밀도 200 mA·cm⁻²에서의 과전압은 293 mV에서 173 mV까지 감소하였다. 한편 동일한 과전압 200 mV에서의 전류밀도는 두께가 증가함에 따라 25.5 mA·cm⁻²에서 316 mA·cm⁻²로 증가하는 경향을 보였다. 따라서 전극의 코팅 두께가 증가할수록 수소발생반응에 대한 과전압은 감소하고 전류밀도는 증가하는 것을 알 수 있었다. 하지만

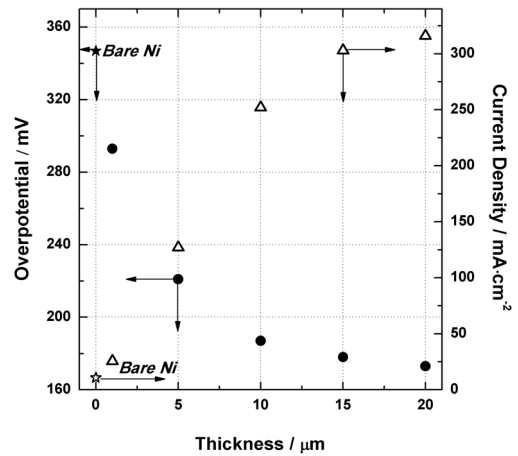


Fig. 7. Overpotential(left ordinate) and current density(right ordinate) of the bare Ni and PVD Al-Ni electrodes with various deposition thickness

Fig. 6.에서도 이미 확인된 것처럼 수소발생반응에 대한 활성 향상은 전극두께 10 μm까지 두드러지게 나타났고, 이 이상의 두께에서는 그 효과가 그리 크지 않은 것으로 나타났다.

일반적으로 R_f가 증가함에 따라 전기화학적 활성 면적이 증가하고 이에 따라 전기화학 반응에 대한 활성이 향상되는 것으로 알려져 있다. Fig. 5에서 나타난 것처럼 본 연구에서 제조된 PVD Al-Ni 전극도 두께가 증가함에 따라 이에 비례해서 R_f 값은 계속 증가하였다. 따라서 10 μm 이상의 전극에서는 수소발생반응에 대한 전기화학적 활성 향상에는 R_f가 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 판단 할 수 있다.

PVD Al-Ni 코팅층의 열처리 후 형성된 Al₃Ni₂ 합금상은 Al의 용출 과정에서 격자 내에 lattice vacancy들이 형성되고 이로 인해 전기화학 반응에 대한 활성점들이 생성된다고 알려져 있다²¹⁾. 한 예로 1 μm의 전극두께를 가지는 PVD Al-Ni 전극의 R_f는 bare Ni 전극의 R_f보다 낮은 값인 0.7을 가진다(Fig. 5). 하지만 전극두께가 1 μm인 PVD Al-Ni 전극은 전류밀도 200 mA·cm⁻²에서 bare Ni보다 수소발생반응에 대한 과전압이 54 mV 정도 낮게 나타났다. 이 결과로부터 이러한 활성점들이 수소발생반응에 대한 전기화학적 활성 향상에 크게 기여하는 것을 확

인할 수 있다. 따라서 R_f 뿐만 아니라 이러한 활성점들이 Al의 용출 과정을 거친 모든 PVD Al-Ni 전극의 수소발생반응에 대한 전기화학적 활성에 동시에 기여를 하는 것으로 판단할 수 있다.

이러한 관점에서 R_f 값은 전극두께가 10 μm 이하로 코팅된 PVD Al-Ni 전극의 수소발생반응에 대한 전기화학적 활성에 주요하게 영향을 미치지만 그 이상의 전극두께에서는 Al 용출과정에서 형성되는 활성점들이 PVD Al-Ni 전극의 수소발생반응에 대한 전기화학반응에 주요하게 영향을 미치는 것으로 사료된다. 따라서 전극의 수소발생반응에 대한 활성을 향상시키기 위하여 향후 Al의 용출과정의 최적화를 통한 반응 활성점의 밀도를 향상시키는 것이 중요하다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 PVD 방법으로 제조된 다공성의 Al-Ni 전극두께가 알칼라인 수전해 수소발생반응에 미치는 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) PVD 방법으로 코팅층의 두께를 1-20 μm 범위로 조절하여 Al을 증착하였고, 이를 610°C에서 30 분간 열처리한 후 Al 상의 선택적 용출과정을 통해 다공성구조의 PVD Al-Ni 전극을 제조하였다.

2) XRD 분석을 통해 열처리 과정 중 Ni의 Al 상으로의 확산에 의해 형성된 합금은 대부분 Al_3Ni_2 상으로 확인되었으며, 용출과정에서 대다수의 Al이 Al_3Ni_2 상에서 용출되었음을 확인할 수 있었다.

3) 다공성 구조의 PVD Al-Ni 전극두께에 따른 CV 결과로부터 전기이중층 커패시턴스(C_{dl})를 구하였고 이를 바탕으로 Roughness factor (R_f)를 계산한 결과 코팅 두께가 증가함에 따라 이에 비례하여 R_f 값이 계속 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

4) LSV 결과로부터 수소발생반응에 대한 활성의 향상은 전극두께 10 μm 까지 두드러지게 나타났고, 이 이상의 두께에서는 그 효과가 그리 크지 않은 것으로 나타났다. Bare Ni보다 더 작은 R_f 값을 가지는

1 μm 두께의 전극에서 수소발생반응에 대한 과전압이 54 mV나 더 낮게 나타난 결과로부터, Al 용출 과정에서 형성되는 활성점들이 수소발생반응에 대한 전기화학적 활성 향상에 크게 기여하는 것으로 판단할 수 있었다.

5) R_f 뿐만 아니라 Al 용출과정에서 형성되는 활성점들이 코팅된 PVD Al-Ni 전극의 수소발생반응에 대한 전기화학적 활성에 동시에 기여를 하고, 10 μm 이하에서는 R_f 값이 그리고 그 이상에서는 활성점이 전기화학 반응에 주요하게 영향을 미치는 것으로 사료된다.

후 기

이 논문은 2017년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 기후변화대응기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구이다(NRF-2015M1A2A2074657).

References

1. N. Guilet and P. Millet, "Hydrogen production: by Electrolysis, 1st edition", Wiley-VCH, Germany, 2015, p. 117.
2. H. Ibrahim, A. Ilinca, and J. Perron, "Energy storage systems—Characteristics and comparisons", Renewable Sustainable Energy Rev., Vol. 12, 2008, pp. 1221-1250.
3. G. Schiller, R. Henne, and V. Borck, "Vacuum plasma spraying of high-performance electrodes for alkaline water electrolysis", J. Therm. Spray Technol., Vol. 4, 1995, pp. 185-194.
4. K. Zeng and D. Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications", Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 36, 2010, pp. 307-326.
5. R. B. Rebak, "Nickel alloys for corrosive environments", Adv. Mater. Processes, Vol. 157, 2000, pp. 37-42.
6. M. F. Kibria, M. S. Mridha, and A. H. Khan, "Electrochemical studies of a nickel electrode for the hydrogen evolution reaction", Int. J. Hydrog. Energy, Vol. 20, 1995, pp. 435-440.
7. A. R. T. Morrison, L. Juillac, S. Guyomart, and R. Wüthrich, "Optimization of the nickel square wave treatment to produce highly active bifunctional alkaline hydrogen evolution catalysts", J. Electrochem. Soc., Vol. 163, 2016, pp. F3146-F3152.
8. H. Wendt and G. Kreysa, "Electrochemical engineering: science and technology in chemical and other industries",

- Springer, Germany, 1999.
9. K. Subramanian, V. Arumugam, K. Asokan, P. Subbiah, and S. Krishnamurthy, "Plasma sprayed raney nickel coatings for hydrogen evolution reactions in alkaline solutions", *Bull. Electrochem.*, Vol. 7, 1991, pp. 271-273.
 10. D. Chade, L. Berlouis, D. Infield, A. Cruden, P. T. Nielsen, and T. Mathiesen, "Evaluation of Raney nickel electrodes prepared by atmospheric plasma spraying for alkaline water electrolyser", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 14380-14390.
 11. R. H. Jones and G. J. Thomas, "Materials for the Hydrogen Economy, 1st edition", CRC Press, USA, 2007.
 12. C. Kjartansdóttir, M. Caspersen, S. Egelund, and P. Møller, "Electrochemical investigation of surface area effects on PVD Al-Ni as electrocatalyst for alkaline water electrolysis", *Electrochim. Acta*, Vol. 142, 2014, pp. 324-335.
 13. C. K. Kjartansdóttir, L. P. Nielsen, and P. Møller, "Development of durable and efficient electrodes for large-scale alkaline water electrolysis", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 8221-8231.
 14. D. M. Mattox, "Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, 2nd edition", William Andrew, UK, 2010.
 15. C. C. Wu and F. B. Wu, "Microstructure and mechanical properties of magnetron co-sputtered Ni-Al coatings", *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 204, 2009, pp. 854-859.
 16. Y. Wu, L. Wang, M. Chen, Z. Jin, W. Zhang, and R. Cao, "Preparation of cobalt-based electrodes by physical vapor deposition on various nonconductive substrates for electrocatalytic water oxidation", *ChemSusChem*, Vol. 10, 2017, pp. 4699-4703.
 17. S. Swann, "Magnetron sputtering", *Phys. Technol.*, Vol. 19, 1988, pp. 67-75.
 18. M. Jansssen and G. Rieck, "Reaction diffusion and Kirkendall-effect in nickel aluminium system", *Trans. Metall. AIME*, Vol. 239, 1967, pp. 1372-1385.
 19. W. J. Jang, H. M. Kim, J. O. Shim, S. Y. Yoo, K. W. Jeon, H. S. Na, Y. L. Lee, D. W. Lee, H.-S. Roh, and W. L. Yoon, "Deactivation of SiO₂ supported Ni catalysts by structural change in the direct internal reforming reaction of molten carbonate fuel cell", *Catal. Commun.*, Vol. 101, 2017, pp. 44-47.
 20. L. A. Stern and X. Hu, "Enhanced oxygen evolution activity by NiO_x and Ni(OH)₂ nanoparticles", *Faraday Discuss.*, Vol. 176, 2014, pp. 363-379.
 21. L. S. Castleman and L. L. Seigle, "Layer growth during interdiffusion in aluminum-nickel alloy system", *Trans. Metall. AIME*, Vol. 212, 1958, pp. 589-596.