초음파 분무 열분해법을 이용한 NiCrAl 합금 폼에 코팅된 불소 도핑된 주석 산화물의 영향

신동 $\mathbf{a}^1 \cdot \mathbf{m}$ 주원 $^2 \cdot$ 구본 $\mathbf{a}^1 \cdot \mathbf{n}$ 안효진 1,2†

¹서울과학기술대학교 신소재공학과 의공학-바이오소재 융합 협동과정 신소재공학프로그램 ²서울과학기술대학교 신소재공학과

Influence of Fluorine-Doped Tin Oxide Coated on NiCrAl Alloy Foam Using Ultrasonic Spray Pyrolysis Deposition

Dong-Yo Shin¹, Ju-Won Bae², Bon-Ryul Koo¹ and Hyo-Jin Ahn^{1,2†}

¹Program of Materials Science & Engineering, Convergence Institute of Biomedical Engineering and Biomaterials, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea
²Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

(Received Jun 19, 2017: Revised Jun 25, 2017: Accepted Jun 26, 2017)

Abstract Fluorine-doped tin oxide (FTO) coated NiCrAl alloy foam is fabricated using ultrasonic spray pyrolysis deposition (USPD). To confirm the influence of the FTO layer on the NiCrAl alloy foam, we investigated the structural, chemical, and morphological properties and chemical resistance by using USPD to adjust the FTO coating time (12, 18, and 24 min). As a result, when an FTO layer was coated for 24 min on NiCrAl alloy foam, it was found to have an enhanced chemical resistance compared to those of the other samples. This improvement in the chemical resistance of using USPD NiAlCr alloy foam can be the result of the existence of an FTO layer, which can act as a protection layer between the NiAlCr alloy foam and the electrolyte and also the result of the increased thickness of the FTO layer, which enhances the diffusion length of the metal ion.

Key words fluorine-doped tin oxide, NiCrAl alloy foam, ultrasonic spray pyrolysis deposition, surface coating, steam methane reforming.

1. 서 론

지속적인 화석연료의 사용에 따른 온실가스 배출로 환경 오염 문제가 심각한 사회문제로 대두되고 있다.¹⁾ 이러한 환경문제를 해결할 수 있는 방법으로 화석연료를 대체할 수 있는 자연 에너지(풍력, 수력 및 지열), 바이오 메스 에너지 및 수소 에너지 등과 같은 친환경 에너지에 대한 관심이 급증하고 있다.^{2,3)} 이 중 수소 에너지의 경우 지구상에 풍부하게 존재하고 인체에 무해할뿐만 아니라, 연소 후 산소와 결합하여 물을 형성하기때문에 환경오염이 없는 친환경 자원이다. 수소 연료는

수증기 개질 공정(steam reforming, SR), 부분 산화 공정(partial oxidation, POX) 및 자열 개질 공정(autothermal reforming, ATR) 등 통해 생산된다. 수증기 개질 공정의 경우 현재 상용화된 대표적인 수소생산 공정으로, 수증기와 메탄(CH4)을 반응시켜 수소를 제조하는 공정이다. 특히, 수증기 개질 공정은 매장량이 많은 메탄을 사용함에 따라 원자재 공급이 원활하고 우수한 수소변환율로 인한 높은 수소 생산량 및 적은 오염물질 발생 등 다양한 장점을 보유하고 있다. 이러한 메탄 수증기 개질 공정(steam methane reforming, SMR)은 다음과 같은 과정을 통해 수소를 생산한다.

E-Mail: hjahn@seoultech.ac.kr (H.-J. Ahn, Seoul Nat'l Univ. Sci. Technol.)

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creative-commons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

[†]Corresponding author

[©] Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$

하지만 이러한 SMR 반응은 600 °C - 800 °C의 고온에 서 반응이 진행되어 메탄 개질 온도까지 도달하는 시간 이 길고 공정 비용이 높다는 문제점이 있다. 이러한 문 제점을 해결할 수 있는 방안으로 Ce, Ru, Pt 및 Ni 등의 메탄 개질 촉매의 사용이 필수적으로 요구된다.⁷⁾ 메탄 개 질 촉매는 높은 활성도, 우수한 열적/화학적 안정성, 저 가격 등의 특성이 요구되는데, 특히 촉매 활성도를 증 가시키는 전략으로 촉매 합금화. 조촉매 도입 및 촉매 지지체 도입 등의 방법이 있다. 촉매 지지체 도입은 Al₂O₃, ZrO₂ 및 La₂O₃ 등과 같은 세라믹 소재에 메탄 개질 촉매를 담지하여 반응 면적을 증가시키는 전략으 로 현재 상업적으로 사용되고 있다. 하지만 세라믹계 지 지체들은 열충격(thermal shock)에 매우 취약하며, 열전 도도가 낮아 SMR 효율의 감소를 야기할 수 있다. ^{8,9)} 따 라서 이러한 단점을 극복할 수 있는 전략으로 우수한 내 열충격성과 열전도도를 갖는 다공성 합금 폼 지지체 (NiCrAl, FeCrAl, NiFeCrAl)가 연구되고 있다. 하지만 합금 폼은 산화 및 부식이 잘 일어나고 고온에서 Cr 용 출로 인한 조성변화 등의 문제로 상용화에 어려움을 겪 고있다.¹⁰⁾ 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 합금 폼 표면에 금속 산화물을 코팅하는 연구가 진행되고 있 다.11) 예를 들어, Checmanowski 등은 졸-겔법을 이용하 여 SiO₂-Al₂O₃가 코팅된 FeCrAl 합금 폼을 제조하였고, 1,200 ℃에서 고온 산화 및 열충격 시험을 실시하여 증 가된 FeCrAl 합금 폼의 내산화성을 규명하였다. 12) 또한, Nijdam 등은 NiCrAl 합금 폼 위에 산소 분압 조절법을 사용하여 Al₂O₃을 코팅함으로써 1,100 ℃의 산화분위기 에서 산화니켈과 산화크롬 등의 형성을 억제 시켜 내산 화성의 증가를 보고하였다. [3] 하지만 아직까지 초음파 분 무 열분해법을 이용하여 NiCrAl 합금 폼에 불소 도핑 된 주석 산화물(fluorine-doped tin oxide, FTO)를 도입 하여 내화학성을 향상시킨 연구는 보고되지 않았다. 초 음파 분무 열분해법은 비진공 분위기에서 고품질의 코 팅층을 제조할 수 있는 합성법으로 구성요소가 간단하 고 저렴한 공정 단가뿐만 아니라 공정 변수 제어를 통 해 코팅층의 특성을 정밀하게 조절할 수 있다는 장점이 있다.¹⁴⁾ 또한 FTO의 경우는 높은 전기전도도, 우수한 물 리적 및 화학적 안정성을 보유하고 있어 금속 합금 폼 의 내화학성을 향상시킬 수 있는 코팅층으로 제안 될 수 있다.¹⁵⁾ 따라서 본 연구에서는 NiCrAl 합금 폼에 초음 파 분무 열분해법을 이용하여 FTO 코팅을 진행하였고, FTO 코팅시간을 각각 12, 18, 24분으로 체계적으로 조 절하여 FTO 코팅층이 NiCrAl 합금 폼의 내화학성에 미 치는 영향에 대해 규명하였다.

2. 실험 방법

FTO가 코팅된 NiCrAl 합금 폼(NiCrAl alloy foam, Alantum)을 제조하기 위하여 초음파 분무 열분해법을 활 용하였다. FTO 코팅은 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 크기의 NiCrAl 합금 폼 위에 실시하였다. 초음파 분무 열분해용 FTO 용액 은 5 ml 에탄올과 95 ml 증류수가 혼합된 용매에 0.68 M tin(IV) chloride pentahydrate (SnCl₄·5H₂O, Samchun)와 1.19 M ammonium fluoride (NH4F, Aldrich)를 3시간동 안 용해시켜 준비하였다. 그런 다음 준비된 용액을 초 음파 분무통에 옮겨 담고 NiCrAl 합금 폼 위에 FTO 코 팅을 실시하였다. 이 때 운반가스는 air 가스(20%:80% = O₂: N₂)를 사용하였고, 가스 주입 속도는 15 L/min으로 고정하였다. 또한 챔버 내에서 일정한 가스 순환을 위 해서 가스 흡입 속도를 10 L/min으로 유지하였으며, FTO 의 균일 코팅을 위해 챔버 내 온도 및 기판 회전속도 는 각각 420 °C 및 5 rpm으로 고정하였다. 이러한 조건 하에서 FTO 용액을 초음파 발생기(1.6 MHz)를 이용하 여 분무 시켜 최종적으로 FTO가 코팅된 NiCrAl 합금 폼을 제조하였다. 이 때 초음파 분무 열분해된 FTO 코 팅층에 따른 NiCrAl 합금의 내화학성을 확인하기 위해 서 FTO 코팅 시간을 각각 12분, 18분, 24분으로 조절하 였다. 따라서, 이와 같은 과정을 통해 얻은 샘플들은 본 논문에서 각각 NiCrAl/FTO-12, NiCrAl/FTO-18, NiCrAl/ FTO-24로 언급될 것이다.

모든 샘플들의 결정구조 분석은 $Cu k_{\alpha} 선(\lambda = 1.5406)$ Å)을 이용한 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD. Rigaku Rint 2500)을 사용하여 2θ = 10-90° 회절 범위에 서 1°/min의 속도로 측정하였다. 화학적 결합 상태는 X-선 광전자 주사법(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250 equipped with an Al k_{α} X-ray source) 을 사용하여 규명하였다. 또한 그들의 형태 분석은 전 계 방사형 주사전자 현미경(FESEM, Hitachi S-4800)을 이용하였고, 각각의 샘플들을 구성하는 원소 성분은 X-선 분광 분석기가 부착된 주사 전자 현미경(SEM-EDS, Thermo NSS3)을 이용하여 분석하였다. 또한 FTO가 코 팅된 NiCrAl 합금 폼의 내화학성 평가를 위하여 전전 압-전류 측정법(chronoamperometry, CA)를 사용하였다. 정전압-전류 측정은 0.5 M H₂SO₄와 2 M CH₃OH가 혼합 된 전해질, 작업전극(NiCrAl alloy foam, NiCrAl/FTO-12, NiCrAl/FTO-18 및 NiCrAl/FTO-24), 상대전극(Pt wire) 및 기준전극(Ag/AgCl, saturated KCl)으로 구성된 삼전 극셀을 이용하였으며, 인가 전압 및 평가 시간은 각각 1.2 V 및 10,000초로 고정하여 실시하였다. 또한 샘플의 내화학성을 정량적으로 분석하기 위하여 정전압-전류 측 정 후의 전해질에 포함된 성분을 유도결합플라즈마 분 석기(Inductively Coupled Plasma spectroscopy, Agilent Technologies 720 ICP-OES)를 사용하여 규명하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 NiCrAl 합금 폼, NiCrAl/FTO-12, NiCrAl/ FTO-18 및 NiCrAl/FTO-24의 X-선 회절 패턴을 보여준 다. 모든 샘플들은 공통적으로 43.8°, 51.6° 및 75.2°의 20 값에서 회절 패턴들이 나타나며. 이는 NiCrAl 합금 폼에 해당하는 체심 입방 구조를 갖는 Ni3Al 상(bodycentered cubic, space group Im3m [229], JCPDS card No. 50-1265)의 (112), (004) 및 (220)면에 해당한다.⁵⁾ 또 한, NiCrAl/FTO-12, NiCrAl/FTO-18 및 NiCrAl/FTO-24 의 경우는 26.5°, 33.8° 및 37.8° 20 값에서 추가적인 회절 패턴들이 나타낸다. 이는 루타일 구조를 갖는 SnO2 (tetragonal rutile structure, space group P4₂/mnm [136], JCPDS No. 77-0447)의 (110), (101) 및 (200)면에 해당 한다. 특히 이러한 회절 패턴들은 순수한 SnO₂에 비해 ~0.08°의 낮은 각도에서 나타난 것으로, 이온 반경이 큰 F (0.133 nm)가 SnO2격자의 O (0.132 nm)를 치환하여 형 성된 FTO 존재를 의미한다. 16,17) 또한 Fig. 1(b)에서 보 여지듯이 FTO의 코팅 시간이 증가할수록 FTO (110) 면 의 회절 강도가 점차 증가하는데, 이는 NiCrAl 합금 폼 위에 코팅된 FTO 코팅층의 두께 증가에 따른 결과로 판 단된다.

NiCrAl 합금 폼 위에 FTO 코팅층의 도입에 따른 화학적 결합 상태를 확인하기 위해 광전자 분광 분석을 실시하였다. Fig. 2는 FTO 코팅 전(NiCrAl 합금 폼)과 후 (NiCrAl/FTO-24) 샘플에 대한 X-선 광전자 분광 스펙트럼을 보여준다. 모든 스펙트럼들의 결합에너지는 C 1s (284.5 eV)을 이용하여 보정하였다. Fig. 2(a)에서 보여지는 NiCrAl 합금 폼의 Ni 2p_{3/2} (~852.4, ~854.0, ~860.0 및 ~861.3 eV) 및 Ni 2p_{1/2} (~870.0, ~871.5, ~873.5 및

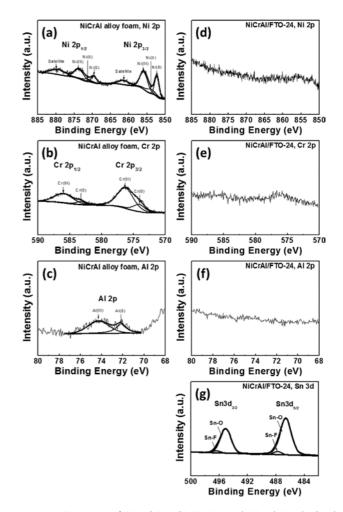


Fig. 2. XPS spectra of (a) Ni 2p, (b) Cr 2p, and (c) Al 2p obtained from NiCrAl alloy foam and (d) Ni 2p, (e) Cr 2p, (f) Al 2p, and (g) Sn 3d obtained from NiCrAl/FTO-24.

~879.6 eV) 스펙트럼은 각각 네 개의 피크 들로 분리되는데, 이는 각각 Ni(0), Ni(II), Ni(III) 상태 및 Ni(II) 상태의 위성 피크를 의미한다.¹⁸⁾ Cr 2p 스펙트럼(Fig. 2(b))의 경우는 Cr 2p_{3/2} (~574.1 eV 및 ~576.3 eV)와 Cr

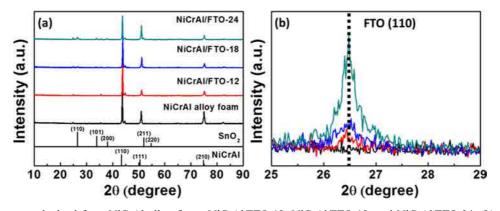


Fig. 1. (a) XRD pattern obtained from NiCrAl alloy foam, NiCrAl/FTO-12, NiCrAl/FTO-18, and NiCrAl/FTO-24. (b) the detailed XRD pattern of the FTO (110).

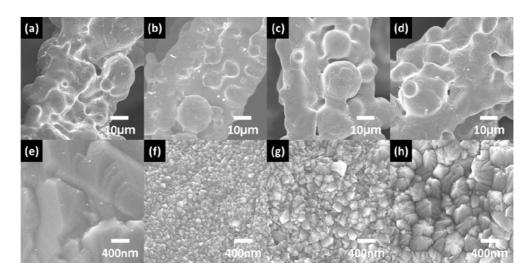


Fig. 3. (a-d) low-magnification and (e-h) high-magnification FESEM images of NiCrAl alloys foam, NiCrAl/FTO-12, NiCrAl/FTO-18, and NiCrAl/FTO-24.

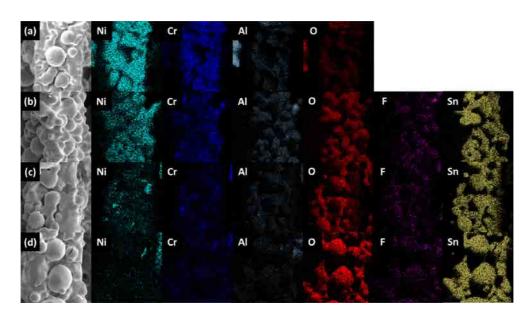


Fig. 4. SEM-EDS results obtained from (a) NiCrAl alloy foam, (b) NiCrAl/FTO-12, (c) NiCrAl/FTO-18, and (d) NiCrAl/FTO-24.

2p_{1/2} (~583.5 및 ~586.0 eV)가 각각 두 개의 피크들로 분리된다. 이는 각각 금속 Cr의 Cr(0) 상태와 Cr₂O₃의 Cr(III) 상태를 의미한다.¹⁹⁾ 또한 Al 2p 스펙트럼(Fig. 2(c))의 경우는 금속 Al의 Al(0) 상태 (~72.2 eV)와 Al₂O₃의 Al(III) 상태 (~74.3 eV)를 나타내는 두 개의 피크로 구성된다.²⁰⁾ 따라서 NiCrAl 합금 폼은 전체적으로 금속 Ni, Cr 및 Al으로 구성되어 있으며, 공기의 영향으로 표 면은 산화된 상태로 존재하는 것을 알 수 있다. FTO가 코팅된 NiCrAl 합금 폼의 경우는 Figs. 2(d-f)에서 보여지듯이 Ni 2p, Cr 2p 및 Ni 2p 에 해당하는 피크들이 나타나지 않는다. 그에 반해 FTO가 코팅된 NiCrAl 합금 폼에서는 Sn 3d에 해당하는 스펙트럼이 나타나며, Sn

3d_{5/2} 및 Sn 3d_{3/2}에서 Sn-O (~486.6 및 ~495.1 eV) 및 Sn-F (~487.7 및 ~496.3 eV) 상태를 나타내는 피크들이 동시에 보여진다. 이러한 결과는 SnO₂ 격자의 O가 F로 치환된 FTO 코팅층이 NiCrAl 합금 폼 위에 성공적으로 형성되었음을 확인시켜 준다.

Fig. 3은 NiCrAl 합금 폼, NiCrAl/FTO-12, NiCrAl/FTO-18 및 NiCrAl/FTO-24의 주사전자현미경 이미지를 보여준다. NiCrAl 합금 폼(Fig. 3(a))은 NiCrAl 입자가 연속적으로 연결되어 63.2-71.3 μm 직경은 갖는 매끈한 표면 구조를 가지고 있다. FTO가 코팅된 후(Figs. 3(b-d))에도 기존 NiClAl 합금 폼과 유사한 표면 구조를 보여주며, 이는 초음과 분무 열분해법을 이용하여 NiCrAl

Elements	NiCrAl alloy foam	NiCrAl/FTO-12	NiCrAl/FTO-18	NiCrAl/FTO-24
Ni (at%)	62.90	35.11	28.9	10.49
Cr (at%)	18.56	10.15	8.29	3.05
Al (at%)	12.08	6.94	5.19	2.01
O (at%)	6.46	35.26	40.44	59.21
F (at%)	-	0.61	0.84	1.25
Sn (at%)	-	11.93	16.34	23.99
Total	100	100	100	100

Table 1. Results from elemental analysis(SEM-EDS) of NiCrAl alloy form, NiCrAl/FTO-12, NiCrAl/FTO-18, NiCrAl/FTO-24.

합금 폼 위에 FTO 코팅층이 균일하게 형성되었음을 의 미한다. 이러한 FTO 코팅층의 도입은 NiCrAl 합금 폼과 전해질 사이의 직접적한 화학 반응을 방지하여 금속 이 온의 급격한 용출을 방지하는 역할을 수행할 수 있다.²¹⁾ 또한 FTO가 코팅된 NiClAl 합금 폼 샘플들의 직경은 NiCrAl/FTO-12의 경우 63.8-72.2 μm, NiCrAl/FTO-18의 경우 64.4-72.8 μm, NiCrAl/FTO-24의 경우 65.0-73.8 μm 로 측정된다. 이를 통해 FTO 코팅 시간이 증가할수록 NiCrAl 합금 폼 위 존재하는 FTO 층의 두께(NiCrAl/ FTO-12의 경우 0.3-0.5 µm, NiCrAl/FTO-18의 경우 0.6-0.8 μm, NiCrAl/FTO-24의 경우 0.9-1.1 μm)가 점차 증 가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 고배율 이미지에서 더욱 자세히 나타나게 된다. Fig. 3(e)의 NiCrAl 합금 폼은 매끈한 표면 형상을 가지고 있는 반면에 FTO가 코 팅된 NiCrAl 합금 폼 샘플들(Figs. 3(f-h))은 나노결정이 서로 연결된 균일한 표면 형상을 보여준다. 특히 FTO 가 코팅된 NiCrAl 합금 폼 샘플에서 표면을 구성하는 나노결정의 크기가 NiCrAl/FTO-12의 경우 82.2-115.0 nm, NiCrAl/FTO-18의 경우 180.8-253.5 nm, NiCrAl/FTO-24 의 경우 298.4-406.1 nm로 FTO 코팅 시간이 증가할수록 점차 증가하게 된다. 이는 FTO 코팅 시간이 증가함에 따라 FTO 결정 성장이 촉진된 결과로 다음과 같은 반 응식을 통해 성장이 이루어지게 된다.22)

$$SnCl_4 + O_2 + F_2 \rightarrow FTO (SnO_2:F) + 2Cl_2 \uparrow$$

따라서 FTO 결정크기의 증가는 NiCrAl 합금 폼 위에 코팅된 FTO 코팅층의 두께 증가를 뒷받침 하는 결과이며, 이는 금속이온의 확산거리를 증가시켜 NiCrAl 합금 폼의 내화학성 향상을 촉진시킬 수 있다.²¹⁾

Fig. 4는 모든 샘플의 X-선 분광 분석 결과를 보여준다. NiCrAl 합금 폼은 구성 원소인 Ni, Cr, Al, 및 O가고르게 분포되어 있으며 성분 원소는 각각 62.9%, 18.6%, 12.1% 및 6.5%로 나타났다. NiCrAl 합금 폼 표면에 형성된 O 원소는 NiCrAl 합금 폼이 공기 중에 산화되어 형성된 것으로 판단된다. FTO가 코팅된 NiCrAl 합

금 폼 샘플들은 F와 Sn에 해당하는 원소들이 추가적으로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한 Table 1에 보여지는 것처럼 FTO 코팅 시간이 증가함에 따라 NiCrAl 합금 폼의 원소 함량은 점차 감소하는 반면에 F와 Sn의 원소 함량은 점차 증가하는 경향을 보여준다. 이는 FTO 코팅 시간의 증가로 NiCrAl 합금 폼 위에 코팅된 FTO 층의 두께가 증가한 결과로 판단된다. 그에 반해 FTO 코팅 시간에 따라 모든 샘플의 NiCrAl 합금 폼과 FTO 코팅층의 원소 함량비는 동일하게 유지함을 보여준다. 따라서 주사전자현미경 및 X-선 분광 분석 결과는 초음과 분무 열분해법을 통해FTO가 코팅된 NiCrAl 합금 폼의 성공적인 제조를 보여주며, 특히 FTO 코팅 시간에 따라 NiCrAl 합금 폼 위에 코팅된 FTO 층의 두께가 정밀하게 제어되었음을 확인시켜 준다.

본 연구에서는 샘플들의 내화학성을 평가하기 위하여 정전압 전류 측정을 활용하였다. 정전압 전류 측정법은 촉매 안정성 평가 및 센서 특성 평가 등에 주로 사용되는 방법으로, 측정 전극에 일정하게 인가되는 전압에 대한 전류를 측정하여 전해질 내 활성물질의 확산계수, 산화/환원 반응 등의 전기화학적 반응을 규명하는 분석법이다. 이 따라서 정전압-전류 측정법을 통해 제조한 샘플에 일정한 전압을 인가하여 전기화학 반응을 발생시킨후 전해질 내로 용출된 성분들의 정량적인 양을 유도결합플라즈마 분석기(Inductively coupled plasma spectrometer, ICP)를 사용해 비교 분석하여 샘플들의 내화학성을 간접적으로 평가하였다. Table 2는 전기화학 반응 후모든 샘플들의 전해질에 대한 ICP 분석 결과를 보여준다. NiCrAl 합금 폼의 경우 Ni, Cr, Al 성분이 각각

Table 2. ICP data obtained from NiCrAl alloy form, NiCrAl/FTO-12, NiCrAl/FTO-18, and NiCrAl/FTO-24.

Samples	Ni(ppm)	Cr(ppm)	Al(ppm)
NiCrAl alloy foam	528.7	260.6	35.5
NiCrAl/FTO-12	466.0	225.0	32.4
NiCrAl/FTO-18	447.7	217.9	30.4
NiCrAl/FTO-24	432.0	205.3	29.0

528.7 ppm, 260.6 ppm, 35.5 ppm으로 나타난다. 이는 전 기화학 반응을 통해 전해질 내로 NiCrAl 합금 폼을 구 성하고 있는 Ni, Cr, Al성분이 다량 용출된 결과이다. 그 에 반해 NiCrAl/FTO-12, NiCrAl/FTO-18 및 NiCrAl/ FTO-24의 경우 Ni이 466.0 ppm, 447.7 ppm, 432.0 ppm, Crol 225.0 ppm, 217.9 ppm, 205.3 ppm, Alol 32.4 ppm, 30.4 ppm, 29.0 ppm으로 나타나는데, 이는 NiCrAl 합금 폼 위에 코팅된 FTO 층의 두께가 증가함에 따라 전해 질 내로 용출되는 성분들의 양이 점차 감소하는 것을 의 미한다. 따라서 NiCrAl/FTO-24가 낮은 Ni, Cr 및 Al 용출을 보이며, 이러한 내화학성의 증가는 FTO 코팅층 이 NiCrAl 합금 폼 표면에서 전해질과의 직접적인 화 학 반응을 방지하는 보호층으로 작용하고, 그들의 증가 된 두께에 따른 금속 원자 확산거리의 증가에 의해 야 기된 것으로 판단된다.21) 따라서 초음파 분무 열분해법 을 이용한 FTO 코팅층은 NiCrAl 합금 폼의 내화학성 향상을 야기할 수 있어 SMR 공정에 사용되는 촉매 지 지체의 매력적인 후보군이 될 것이라고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 초음파 분무 열분해법을 이용하여 FTO 가 코팅된 NiCrAl 합금 폼을 제조하였다. FTO 코팅층 에 따른 NiCrAl 합금 폼의 내화학성을 확인하기 위해 초음파 분무 열분해법을 이용한 FTO 코팅 시간을 12분 (NiCrAl/FTO-12), 18분(NiCrAl/FTO-18), 24분(NiCrAl/ FTO-24)으로 제어하였고, 그들의 구조적, 화학적 분석 및 내화학성 평가를 진행하였다. NiCrAl 합금 폼에 FTO의 코팅 후 FTO 나노결정이 서로 연결된 매끈한 표면 형 상을 확인하였으며, FTO의 코팅 시간이 증가함에 따라 FTO 층의 두께가 정밀하게 증가하였다. 또한 정전압-전 류 측정법을 통해 FTO가 코팅된 NiCrAl 합금 폼의 전 기화학 반응 후 전해질로 용출된 성분을 ICP를 이용하 여 분석한 결과, NiCrAl/FTO-24에서 낮은 Ni, Cr, Al 용출량을 나타냈다. 이는 화학적 안정성이 우수한 FTO 층이 전해질과 NiCrAl 합금 폼의 직접적인 화학 반응 을 방지하는 보호층으로 작용하고, FTO 코팅층의 두께 증가에 따른 금속이온의 증가된 확산 거리에 의해 용출 이 감소된 결과로 판단된다. 따라서 본 연구에서 제조 된 FTO가 코팅된 NiCrAl 합금 폼은 우수한 내화학성 을 보유하고 있어 SMR 공정에서 높은 안정성을 나타 내는 촉매 지지체로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement

This study was supported by Grant No. 10047747 from

Ministry of Trade, Industry, And Energy(MOTIE) and Fundamental R&D Program for Strategic Core Technology of Materials funded by the Ministry of Trade, Industry, and Energy, Republic of Korea.

References

- 1. Y. Lin, L. Zhou, J. Xu, Z. Luo, H. Kan, J. Zhang, C. Yan and J. Zhang, Sci. Rep., 7, 40956 (2017).
- D. Y. Sin, G. H. An and H. J. Ahn, J. Korean Powd. Metall. Inst., 22, 350 (2015).
- 3. D. H. Oh, H. An, B. R. Koo and H. J. Ahn, J. Kor. Powd. Metall. Inst., **23**, 95 (2016).
- 4. S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka and K. Eguchi, Appl. Catal. A-Gen., **241**, 261 (2003).
- D. Y. Sin, E. H. Lee, M. H. Park and H. J. Ahn, Korean J. Mater. Res., 26, 393 (2016).
- 6. Y. J. Lee, B. R. Koo, S. H. Baek, M. H. Park and H. J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **25**, 391 (2015).
- 7. Y. S. Oh, H. S. Roh, K. W. Jun and Y. S. Baek, Int. J. Hydrog. Energy, **28**, 1387 (2003).
- 8. K. O. Christensen, D. Chen, R. Lodeng and A. Holmen, Appl. Catal. A-Gen., 314, 9 (2006).
- 9. S. Freni, G. Calogero and S. Cavallaro, J. Power Sources, **87**, 28 (2000).
- P. Wu, X. Li, S. Ji, B. Lang, F. Habimana and C. Li, Catal. Today, 146, 82 (2009).
- 11. F. Yin, S. Ji, P. Wu, F. Zhao, H. Liu and C. Li, Chemsuschem, 1, 311 (2008).
- 12. J. G. Checmanowski and B. Szczygiel, Corros. Sci., **50**, 3581 (2008).
- 13. T. J. Nijdam, L. P. H. Jeurgens and W. G. Sloof, Acta Mater., **53**, 1643 (2005).
- J. M. Kim, B. R. Koo, H. J. Ahn and T. K. Lee, Korean J. Mater. Res., 25, 125 (2015).
- 15. A. I. Martinez, L. Huerta, J. M. O-Rueda De Leon, D. Acosta, O. Malik and M. Aguilar, J. Phys. D: Appl. Phys., **36**, 5091 (2006).
- H. R. An, H. An, D. H. Riu and H. J. Ahn, Arch. Metall. Mater., 60, 1241 (2015).
- A. E. Rakhshani, Y. Makdisi and H. A. Ramazaniyan,
 J. Appl. Phys. 83, 1049 (1998).
- 18. G. Kishan, L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen and J. W. Niemantsverdriet, J. Catal., 196, 180 (2000).
- M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. St. C. Smart, Appl. Surf. Sci., 257, 2717 (2011).
- 20. M. E. Levin, M. Salmeron, A. T. Bell and G. A. Somorjai, Surf. Sci., **195**, 429 (1988).
- 21. Q. Pang, Z. L. Hu, and D. L. Sun, Vacuum, **129**, 86 (2016).
- 22. J. W. Bae, B. R. Koo, H. R. An and H. J. Ahn, Ceram. Int., **41**, 14668 (2015).