# NiCrAl 합금 폼의 안정성 향상을 위해 코팅된 Nb-doped TiO<sub>2</sub>의 효과

조현기 $^1 \cdot 신동<math>a^2 \cdot \mathfrak{V}$ 효진 $^{1,2\dagger}$ 

<sup>1</sup>서울과학기술대학교 신소재공학과 <sup>2</sup>서울과학기술대학교 의공학-바이오소재 융합 협동과정 신소재공학프로그램

# The Effect of Nb-doped TiO<sub>2</sub> Coating for Improving Stability of NiCrAl Alloy Foam

Hyun-Gi Jo<sup>1</sup>, Dong-Yo Shin<sup>2</sup> and Hyo-Jin Ahn<sup>1,2†</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

<sup>2</sup>Program of Materials Science & Engineering, Convergence Institute of Biomedical Engineering and Biomaterials, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

(Received February 22, 2018 : Revised May 11, 2019 : Accepted May 11, 2019)

Abstracts Nb-doped TiO<sub>2</sub>(NTO) coated NiCrAl alloy foam for hydrogen production is prepared using ultrasonic spray pyrolysis deposition(USPD) method. To optimize the size and distribution of NTO particles based on good physical and chemical stability, we synthesize particles by adjusting the weight ratio of the Nb precursor solution(5 wt%, 10 wt% and 15 wt%). The morphological, chemical bonding, and structural properties of the NTO coated NiCrAl alloy foam are investigated by X-ray diffraction(XRD), X-ray photo-electron spectroscopy(XPS), and Field-Emission Scanning Electron Microscopy(FESEM). As a result, the samples of controlled Nb weight ratio exhibit a common diffraction pattern at ~25.3°, corresponding to the(101) plane, and have chemical bonding(O-Nb=O) at 534 eV. The NTO particles with the optimum weight ratio of N (10 wt%) show a uniform distribution with a size of ~18.2-21.0 nm. In addition, they exhibit the highest corrosion resistance even in the electrochemical stability estimation. As a result, the introduction of NTO coated NiCrAl alloy foam by USPD improves the chemical stability of the NiCrAl alloy foam by protecting the direct electrochemical reaction between the foam and the electrolyte. Thus, the optimized NTO coating can be proposed for excellent protection of NiCrAl alloy foam for hydrocarbon-based steam methane reforming(SMR).

Key words Nb-doped TiO<sub>2</sub>, ultrasonic spray pyrolysis deposition, NiCrAl alloy foam, surface coating, steam methane reforming.

## 1. 서 론

최근에는 지속적인 화석연료의 사용에 따라 지하 자원 의 고갈 및 온실가스 배출로 인한 환경 오염 문제로 이 를 대체할 수 있는 신 재생 에너지 개발의 중요성이 높 아지고 있다. 특히 화석연료 연소 시 발생하는 미세먼 지 및 초미세먼지로 인한 대기오염이 발생하는 심각한 환경문제의 대안이 필요하다. 이러한 환경문제를 해결하 기 위한 청정에너지원에는 대표적으로 태양열, 풍력, 지 열 등을 포함하는 자연에너지, 바이오매스 에너지 및 수 소 에너지 등이 있다. 이들 중 수소 에너지의 경우 수 소의 원료가 되는 탄화수소와 물이 지구상에 풍부하게 존재하며 연소 시 다시 산소와 결합하여 물을 생성하는 무공해 에너지로서, 환경오염의 문제가 없는 신재생 에

<sup>†</sup>Corresponding author

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

<sup>©</sup> Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.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.

너지원이다.<sup>1)</sup> 수소를 발생시켜 연료로 이용하는 대표적 인 공정으로는 탄화수소의 부분산화로 수소를 발생하는 부분산화 공정(partial oxidation, POX), 탄화수소와 수증 기를 반응시켜 수소를 발생하는 수증기 개질 공정(steam reforming, SR) 및 부분산화 공정과 수증기 개질 공정 의 혼합 공정인 자열 개질 공정(autothermal reforming, ATR)등이 있다.<sup>2)</sup> 이들 중 수증기 개질 공정의 경우 현 재 상용화된 수소 발생 공정으로서 다른 수소 발생 공 정에 비해 높은 수소 변환 효율 및 낮은 제조 단가의 장점을 보유하고 있다. 특히, 수증기 개질 공정에서 사 용되는 메탄(CH<sub>4</sub>)은 오염물질의 발생이 적고, 수소 생산 량이 우수하며, 많은 매장량을 가지고 있어 수소를 생 산하기 위한 원료로 폭넓게 사용되고 있다. 이를 메탄 수증기 개질 공정(steam methane reforming, SMR)이라 고 하며, 다음과 같은 과정을 통해 수소를 생산한다.<sup>3)</sup>

 $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ 

하지만, 이러한 SMR 공정은 고온(600°C-800°C)에서 반응이 진행되어 긴 구동 시간 및 높은 제조 비용 등 의 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방 안으로 Ce. Pt. Ru 및 Ni 등의 메탄 개질 촉매의 사용 이 필수적으로 요구되며, 촉매의 활성을 증가시키는 전 략이 필요하다. 이중에서 Ni 촉매의 경우 높은 열 안정 성과 우수한 가격 경쟁력 및 환경 친화적 등의 장점을 가지고 있어 주로 이용되고 있다.4 또한, 촉매의 활성을 증가시키는 전략으로는 촉매 지지체 도입, 조촉매 도입 및 촉매 합금화 등의 방법이 있으며, 특히 촉매 지지체 도입은 ZrO2 Al2O3 및 La2O3 등의 세라믹 소재에 메탄 개질 촉매를 코팅하여 반응 면적을 증가시키는 전략으 로 현재 상업적으로 널리 사용되고 있다. 하지만, Ni 촉 매는 고온의 SMR 공정에서 촉매 표면의 탄소 침착 (carbon deposition)의 문제점을 갖고 있으며, 이는 촉매 활성 면적을 감소시켜 수소 변환을 위한 촉매의 성능 및 안정성을 저하하는 치명적인 문제이다. 또한, 세라믹계 지 지체의 경우 낮은 열전도도와 열충격에 취약하기 때문 에 촉매의 활성을 증가시키기 위한 지지체 개발의 한계 를 가지고 있다.<sup>5)</sup> 따라서, 이러한 단점들을 극복할 수 있 는 전략으로 우수한 촉매 안정성 및 높은 열전도도를 갖 는 다공성 형태의 금속 합금 폼 지지체(NiCrAl, FeCrAl 및 NiFeCrAl) 등이 개발되고 있다. 그러나 금속 합금 폼 의 경우 부식성의 문제와 고온 에서의 Cr의 용출로 인 한 조성변화 등의 문제가 발생하여, 이를 방지하기 위 해 금속 산화물의 표면 코팅 연구들이 활발히 진행되고 있다.<sup>6)</sup> 예를들어, Katheria 등은 washcoating법을 이용하 여 Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>코팅된 FeCr 합금 포일을 제조하였고, 600 ℃-800 ℃에서 소성 온도를 증가시키면서 SMR 반응 의 수증기 개질을 위한 활성 시험을 통해, 코팅된 슬러 리 촉매의 향상된 특성을 규명하였다.<sup>7)</sup> Sreedhar 등은 plasma-spray 코팅법을 이용하여 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 코팅된 NiCrAlY 합금을 제조하였고, 800 ℃의 90 wt%의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 10 wt%의 NaCl수용액에서의 열부식 시험을 통해 증 가된 NiCrAlY 합금의 내 산화성을 규명하였다.<sup>8)</sup> 하지 만, 아직까지 니오븀 도핑된 이산화 티타늄(Nb-doped TiO2, NTO)을 NiCrAl 합금 폼에 코팅하는 연구는 진행 되지 않았으며, NTO입자가 NiCrAl합급 폼에 균일한 입 자로 코팅될 경우 향상된 내식성을 보유할 것으로 판단 된다. 또한, 최근 연구되어지는 다양한 표면 코팅법들 중 스퍼터링(sputtering), 전자빔 증착법(E-beam evaporation) 및 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition) 등은 고 진공 환경을 필요로 하며, 값비싼 공정 비용 및 대면적 화가 어려운 단점을 가지고 있다. 하지만, 초음파 분무 열분해법(horizontal ultrasonic spray pyrolysis deposition. HUSPD)의 경우 비 진공에서 진행하는 공정으로서 구성 요소가 간단하고, 저렴한 비용의 공정, 높은 증착률 및 고품질의 코팅층을 제조할 수 있으며, 대면적화가 가능 한 장점이 있다. 또한 공정 변수 제어를 통해 코팅층의 두께 제어가 용이하며 액체 상태의 코팅용액을 다양한 온도에서 증착이 가능하기 때문에 폭넓은 응용이 가능 하다.9 따라서, 본 연구에서는 초음파 분무 열 분해법을 이용하여 NTO를 NiCrAl합금 폼에 코팅하는 연구를 진 행하였으며, Nb전구체 용액을 Ti전구체 용액 대비 각각 5 wt%, 10 wt% 및 15 wt%로 첨가하였다. 또한, Nb의 도핑양에 따른 NTO입자의 결정구조, 화학적 결합 상태 및 안정성 분석을 통하여 NTO입자 코팅층의 보호 효 과를 규명하였다.

### 2. 실험 방법

니오븀 도핑된 이산화 티타늄(Nb-doped TiO<sub>2</sub>, NTO)이 코팅된 NiCrAl 합금 폼(NiCrAl alloy foam, Alantum) 을 제조하기 위해 본 연구에서는 초음파 분무 열분해법 을 이용하였다. NiCrAl 합금 폼에 NTO를 코팅하기 위 해 NiCrAl 합금 폼을 5×5 cm<sup>2</sup>의 크기로 준비하고, 코팅 용액은 다음과 같이 제조하였다. 먼저 Ethyl alcohol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 50 mL에 Titanium diisopropoxide(C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>Ti, Alfa Aesar)와 Niobium chloride(NbCl<sub>5</sub>, Aldrich) 전구 체 용액을 1시간 동안 교반기를 이용하여 혼합하였다. 합 성된 용액을 초음파 분무통에 옮겨 담은 후, 초음파 발 생기(1.6 MHz)를 이용하여 400 ℃의 챔버안에 위치시킨 NiCrAl 합금 폼에 용액을 분무하였다. 이 때, 운반가스 로는 Air 가스(20%: 80%=O<sub>2</sub>: N<sub>2</sub>)를 사용하였고, 가스 의 주입속도는 15 L min<sup>-1</sup> 및 흡입 속도는 10 L min<sup>-1</sup>으 로 고정하였다. 또한 챔버 내에서 NiCrAl 합금 폼에 일 정한 NTO입자 코팅을 위해 분무 시간은 40분 및 챔버 내 기판의 회전속도는 5 rpm으로 고정되었고, 모든 샘플 은 반응 챔버에서 자연적으로 냉각시킨 후 회수하였다. 또한, 본 연구에서는 Nb 도핑양에 따른 NTO 입자의 물 리적/화학적 안정성을 분석하기 위하여 Nb 전구체 용액 을 Ti 전구체 용액 9.15 mL 대비 각각 5 wt%, 10 wt% 및 15 wt% 중량비로 첨가하였다. 따라서, 합성된 Nb-TiO<sub>2</sub> 용액을 초음파 분무 열 분해법을 통해 NTO 코팅 된 NiCrAl 합금 폼을 성공적으로 제조하였고, 최종 샘 플들은 첨가된 Nb 전구체 용액의 중량비율 변화에 따 라서 본 논문에서 각각 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, 15NTO-NiCrAl 로 언급될 것이다.

제조된 모든 샘플들의 결정구조 분석을 위해 X-선 회 절분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500)을 이용하여 2θ=10~90° 회절 범위에서 1°min<sup>-1</sup>의 속도로 측정하였고, 화학적 결합 상태 분석을 위해 X-선 광전 자 주사법(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250 equipped with an Al  $k_{\alpha}$  X-ray source) 을 사용하여 측정하였다. 표면 분석을 위해 전계 방사 형 주사전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4800)을 이용하여 수행하 였고, 구성 원소의 성분 분석을 위해 X-선 분광 분석기 가 부착된 주사 전자 현미경(SEM-EDS, Thermo NSS3) 을 이용하여 수행하였다. 또한 NTO 코팅된 NiCrAl 합 금 폼의 물리적/화학적 안정성 평가 실험을 위해 3전극 시스템을 이용한 정전압-전류 측정법(chronoamperometry, CA)를 사용하였다. 정전압-전류 측정은 작업전극(NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl 및 15NTO-

NiCrAl), 기준전극(Ag/AgCl, saturated KCl) 및 상대전극 (Pt wire)을 사용하였다. 측정 시 사용한 전해질은 2 M의 CH<sub>3</sub>OH와 0.5 M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 혼합된 용액을 사용하였으 며, 인가된 전압 및 측정 시간은 각각 1.2 V 및 10,000 초로 모든 샘플에서 동일하게 진행하였다. 또한, 정전압 -전류 측정 과정에서 샘플들의 내식성 및 화학적 안정 성을 정량적으로 분석하기 위해 측정 후 사용된 전해질 을 유도결합 플라즈마 분석기(inductively coupled plasma spectroscopy, Agilent Technologies 720 ICP-OES)를 사 용하여 측정하였다. 측정 시 사용한 플라즈마 장치는 RF power 및 Pt 플라즈마 토치를 이용하였고, 냉각제 가스 의 유량은 1.4 mL/min 으로 각각의 전해질에 포함된 Cr, Ni, Al, Nb 및 Ti의 성분을 ppm 단위로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 순수한 NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl 및 15NTO-NiCrAl의 X-선 회절 패턴을 보여준다. Fig. 1(a)에서 보여지는 것처럼 모든 샘플에서 ~43.8°, ~51.6° 및 ~75.2°의 20 값에서 NiCrAl 합금 폼 에 해당하는 회절 패턴이 관찰되었고, 이는 체심 입방 구 조를 갖는 Ni<sub>3</sub>Al 상(body-centered cubic, space group Im3m [229], JCPDS card No. 50-1265)의 (004), (112) 및 (220)면과 일치한다. <sup>10)</sup> 또한 NTO가 코팅된 샘플들 의 경우 ~25.3°의 20 값에서 공통적인 회절 패턴을 나타 내고, 이는 아나타제 TiO<sub>2</sub> 상(JCPDS card No. 841286) 의 (101)면에 해당한다.<sup>11)</sup> Fig. 1(b)에서는 첨가된 Nb 전 구체 용액의 중량비율 증가에 따라 X-선 회절 패턴의 각 도(degree) 및 강도(intensity)의 변화가 관찰된다. 점차적으로 낮은 각도로 이동하는 이유는, 브래그 방정식(2d



Fig. 1. XRD data obtained (a) NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl, and (b) the detailed XRD data of the (101) peak.



Fig. 2. FESEM images from NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl. (a)-(d) low-magnification images and (e)-(h) high-magnification images.

sin θ = λ)에 의해 정의된 TiO<sub>2</sub> 격자에 Ti<sup>4+</sup>(0.61 Å)의 이 온 반경 보다 더 큰 이온 반경을 가진 Nb<sup>5+</sup>(0.64 Å)가 치환되었기 때문이며, 강도의 증가는 Nb의 도핑양 변화 에 따른 NTO입자의 크기 증가로 판단된다.<sup>12)</sup> 따라서, 코 팅된 NTO의 입자는 Nb의 도핑효과에 의해 TiO<sub>2</sub>의 전 기전도도 및 물리적/화학적 안정성을 증가시켜 수소를 생 산하기 위한 SMR 공정에서의 촉매 지지체의 성능향상 을 야기할 수 있다.

Fig. 2은 순수한 NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl 및 15NTO-NiCrAl 의 전계 방사형 주사 전자 현미경의 저배율 및 고배율 이미지를 나타낸다. Fig. 2(a)-(d)의 저배율 이미지에서 보여지는 것처럼 샘플들의 다공성 지지체 직경은 각각 78.1-89.2 µm, 79.1-89.6 µm, 79.5-90.1 µm 및 80.2-91.3 µm로 균일하게 나타났다. Fig. 2(e)의 경우 순수한 NiCrAl 합금으로서 표면은 매끄러운 NiCrAl의 표면을 갖는다. 그러나, Fig. 2(f)-(h)의 경우 NiCrAl 합금 폼 표면에 NTO 입자가 코팅된 것이 관찰 되고, 이는 각각 13.5-16.7 nm, 18.2-21.0 nm 및 22.6-67.8 nm의 점진적으로 증가된 크기의 NTO 입자를 확인 할 수 있다. 이는 앞서 정의된 Ti<sup>4+</sup>의 이온 반경보다 더 큰 이온 반경을 가진 Nb<sup>5+</sup>의 치환에 의한 도핑효과로 판 단되며, 첨가된 Nb전구체 용액의 중량비율 증가에 따라 NTO입자의 크기 변화가 XRD분석 결과와 일치한다.<sup>13,14</sup>)

Fig. 3(a)-(f)는 순수한 NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl 및 15NTO-NiCrAl의 X-선 광 전자 분광 스펙트럼 분석의 결과를 나타내며, 모두 C 1s line(284.5 eV)을 이용하여 보정하였다.<sup>15)</sup> Fig. 3(a)는 샘 플들의 전반적인 X-선 광전자 분광 스펙트럼 분석의 결 과를 나타낸다. 모든 샘플에서 Ni 2p, Cr 2p, Al 2p 및 O 1s의 결합 에너지에서 피크가 관찰되며, NTO가 코팅 된 샘플에서는 Ti 2p 및 Nb 3d의 결합 에너지를 나타 내는 피크가 추가적으로 관찰된다. Fig. 3(b)는 순수한 NiCrAl alloy foam의 O 1s core level의 X-선 광전자 분광 스펙트럼 분석을 나타내며, 관찰되는 피크들은 각 각~534.8 eV,~533.3 eV,~531.9 eV 및 532.3 eV의 결 합 에너지에 위치하는 O-C=O, -O, =O 및 -OH의 위성 (satellite)결합 피크로서, 일반적으로 공기중에 노출되어 표 면에 존재할 수 있는 산소결합으로 판단된다.<sup>16)</sup> Fig. 3(c)-(e)의 경우, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl 및 15NTO-NiCrAl의 O 1s core level의 X-선 광전자 분광 스펙트 럼 분석을 나타내며, 앞서 관찰된 순수한 NiCrAl alloy foam과는 다른 형태의 산소 결합 피크가 확인되었다. 이 는 NTO가 코팅된 샘플에서 공통적으로 나타나며, 각각 ~530.5 eV, ~532.5 eV 및 ~534 eV에 위치하는 O-Ti<sup>4+</sup>결 합, -OH결합 및 O-Nb=O결합으로 확인된다.<sup>17)</sup> 따라서, 각각의 샘플에서 관찰되는 피크들 중, ~530.5 eV에 위치 하는 면적이 가장 큰 첫 번째 피크는 표면에서 결합된 O-Ti<sup>4+</sup>로서, NTO가 코팅된 모든 샘플에서 동일하게 확 인되었다. 또한, ~532.5 eV에 위치하는 면적이 두번째로 큰 피크는 -OH결합으로서 모든 샘플에서 관찰되며, 공 기중으로 노출 후에 표면에 존재할 수 있는 결합으로 판 단된다. 마지막으로 ~534 eV에서 관찰되는 가장 면적이 작은 피크는 O-Nb=O결합으로 확인되며, 이는 용액에 첨 가된 Nb 전구체 용액의 중량비율 증가에 따라 피크 면 적 증가의 현저한 차이를 나타낸다. 따라서, TiO2 내부 로 도핑된 Nb의 양을 정량적으로 분석하기 위하여 Ti-



**Fig. 3.** XPS spectra data obtained of (a) XPS survey spectra of NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl, (b)-(e) O 1s high resolution XPS spectra of NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl, (f) Nb 3d high resolution XPS spectra of NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl, (f) Nb 3d high resolution XPS spectra of NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl, (f) Nb 3d high resolution XPS spectra of NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl, (f) Nb 3d high resolution XPS spectra of NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl, (f) Nb 3d high resolution XPS spectra of NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl, (f) Nb 3d high resolution XPS spectra of NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl, (f) Nb 3d high resolution XPS spectra of NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl.

O 및 Nb-O 결합 면적의 비율을 다음의 식을 통해 계 산하였다.<sup>18)</sup>

$$C_x = (A_i/ASF_i)/\Sigma(A_j/ASF_j)$$

이 식에서 A<sub>i</sub>는 i원소의 피크 면적을 의미하고, ASF<sub>i</sub> 는 원소 i의 원자 감도 인자(atomic sensitivity factor)을 의미한다. 이를 통해 계산된 샘플들의 O-Nb 결합 면적 의 비율은 각각 4.7%, 7.1% 및 11.7%로 첨가된 Nb 전구체 용액의 중량비율 증가에 따라 TiO<sub>2</sub>내부로 도핑 된 Nb의 증가를 확인하였고, Table 1에 간략히 나타내 었다.<sup>19</sup> Fig. 3(f)는 모든 샘플들의 Nb 3d core level의

**Table 1.** XPS peak area results(%) obtained from 5NTO-NiCrAl,10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl.

XPS Peak Area	-OH(%)	O-Ti(%)	O-Nb(%)	Total(%)
5NTO-NiCrAl	17.4	77.9	4.7	100
10NTO-NiCrAl	17.3	75.6	7.1	100
15NTO-NiCrAl	16.4	71.9	11.7	100

X-선 광전자 분광 스펙트럼 분석의 결과를 나타내며, NTO가 코팅된 샘플의 경우 209.8 eV 및 207.0 eV에서 두개의 피크가 관찰된다. 두 피크의 차이는 2.8 eV로, 각 각 Nb 3d<sub>5/2</sub> 및 Nb 3d<sub>3/2</sub>에 해당하는 Nb<sup>5+</sup> 및 Nb<sup>4+</sup>를 의미한다. 이는 TiO<sub>2</sub> 격자에 도핑된 Nb의 결합 피크로 서, 성공적으로 NTO입자의 합성이 진행된 것으로 판단 된다.<sup>20)</sup> 또한 첨가된 Nb 전구체 용액의 중량비율 증가 에 따라 Nb 3d 피크의 면적이 증가하는데, 이는 샘플 들의 Nb도핑양의 증가로 판단된다.<sup>21)</sup>

Fig. 4는 10NTO-NiCrAl의 X-선 분광 분석기가 장착 된 주사전자 현미경 분석 결과를 나타내며, 분석한 모든 샘플들의 Ni, Cr, Al, O, Ti 및 Nb의 원자 함량은 Table 2에 간략하게 나타냈다. Fig. 4(a)는 10NTO-NiCrAl으 로서, 구성 성분인 Ni, Cr, Al, O, Ti 및 Nb가 고르게 분포되어 있고, 이들의 성분 함량은 각각 56.7%, 11.1 %, 8.6%, 14.5%, 14.5%, 8.3% 및 0.8%로 나타났다. Table 2에서 NTO 코팅된 NiCrAl 합금 폼들의 경우, 순 수한 NiCrAl 합금 폼과 다르게 코팅된 NTO입자의 주 요 성분인 Ti 및 Nb가 추가적으로 존재하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 첨가된 Nb 전구체 용액의 중량비율



Fig. 4. SEM-EDS results obtained from (a) 10NTO-NiCrAl.

Table 2. SEM-EDS results(at %) obtained from NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl.

Elements	Ni(at%)	Cr(at%)	Al(at%)	O(at%)	Nb(at%)	Ti(at%)	Total(%)
NiCrAl alloy foam	66.2	16.1	11.2	6.5	-	-	100
5NTO-NiCrAl	58.2	10.3	8.2	13.0	0.4	9.9	100
10NTO-NiCrAl	56.7	11.1	8.6	14.5	0.8	8.3	100
15NTO-NiCrAl	56.3	13.0	7.5	13.3	1.6	8.3	100

증가에 따라 NiCrAl 합금 폼의 Ni, Cr, Al의 성분 함량 은 점차 감소는 반면, Nb의 성분의 함량은 각각 0.4 at%, 0.8 at% 및 1.6 at%로 증가한다. 이는 코팅된 NTO 입자의 Nb 도핑양의 변화로 NiCrAl 합금 폼을 구성하 는 원자의 함량이 상대적으로 감소되는 것이며, 앞서 언 급한 XRD 및 XPS결과와 일치한다.<sup>22)</sup> 따라서, 최적의 Nb 도핑양에 따른 입자 크기의 제어 및 분포가 NiCrAl 합금 폼의 내식성 향상을 가져올 것으로 판단되고, 이 를 확인하기 위해 정전압-전류 측정법을 통한 샘플의 전 기화학적 안정성 평가를 수행하였다.

정전압-전류 측정법은 측정 전극에 일정하게 인가되는 전압을 이용해 전류를 측정하는 방법으로, 촉매의 안정 성 평가 및 센서의 특성 평가에 주로 사용되는 방법이 다. 또한 측정 시 발생하는 전류를 통해 전해질 내 활 성물질의 확산계수 및 물질의 산화/환원 반응 등의 전 기화학적 반응을 규명할 수 있는 분석법이다.<sup>23)</sup> 따라 서, NTO 코팅된 NiCrAl 합금 폼에 3전극 시스템을 이 용한 정전압-전류 측정법(chronoamperometry, CA)을 이 용해 일정한 전압을 인가하였다. 3전극 시스템은 작업전 극(NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl 및 15NTO-NiCrAl), 기준전극(Ag/AgCl, saturated KCl) 및 상대전극(Pt wire)을 사용했다. 측정 시 사용한 전해

질은 2 M의 CH<sub>3</sub>OH와 0.5 M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 혼합된 용액을 사용하였으며, 인가된 전압 및 측정 시간은 각각 1.2 V 및 10.000초로 동일하게 진행하였다. 또한 정전압-전류 측 정 과정에서 발생한 전기화학적 반응에 따른 전해질에 용출된 성분들을 유도결합 플라즈마 분석기(inductively coupled plasma spectrometer, ICP)를 이용하여 정량적으 로 분석하였고, 각각의 전해질에 포함된 Cr, Ni, Al, Nb 및 Ti의 성분을 ppm 단위로 분석하여 Table 3에 간략 히 나타냈다. 순수한 NiCrAl 합금 폼의 경우 Ni, Cr, Al 성분이 각각 658.4 ppm, 254.7 ppm, 51.6 ppm으로 확인되었으며, 이는 3전극 시스템으로 이루어진 전기화 학 반응을 통해 NiCrAl 합금 폼을 구성하고 있는 Ni, Cr, Al성분이 전해질 내로 용출된 결과이다. 또한, NTO 코팅된 샘플의 경우 각각 Ni이 515.7 ppm, 418.4 ppm 및 461.8 ppm, Cr이 200.6 ppm, 175.7 ppm 및 183.5 ppm, Al이 37.3 ppm, 30.2 ppm 및 35.0 ppm으로 나타 났다. 5NTO-NiCrAl의 경우 순수한 NiCrAl 합금 폼에 비해 증가된 내부식성 특성을 나타내지만, 표면에 코팅 된 NTO입자의 크기가 작아 노출된 NiCrAl 합금 폼의 표면을 모두 보호하지 못해 내부식성 향상이 부족한 것 으로 판단된다. 10NTO-NiCrAl의 경우 가장 낮은 Ni, Cr, Al의 용출양을 보이는데, 이는 전기전도도 및 안정

Elements Ni (ppm) Cr (ppm) Al (ppm) 254.7 NiCrAl alloy foam 658.4 51.6 5NTO-NiCrAl 515.7 200.6 37.3 10NTO-NiCrAl 418.4 175.7 30.2 15NTO-NiCrAl 461.8 183.5 35.0

**Table 3.** ICP data(ppm) obtained from NiCrAl alloy foam, 5NTO-NiCrAl, 10NTO-NiCrAl, and 15NTO-NiCrAl.

성이 우수한 NTO입자가 최적화된 크기로 NiCrAl 합금 폼 표면에 고르게 분포하여 전해질과 NiCrAl 합금 폼 의 직접적인 전기화학적 반응을 방지함으로써 Ni, Cr, Al 의 용출이 감소되는 것으로 판단된다.<sup>24)</sup> 하지만, 15NTO-NiCrAl의 경우 순수한 NiCrAl 합금 폼에 비해 증가된 내부식성 특성을 나타내지만, 필요 이상으로 증가된 NTO 입자의 크기는 입자간 물리적인 응집현상을 나타냈고, 이 로 인해 부분적으로 노출된 NiCrAl 합금 폼의 표면으 로부터 중간정도의 용출양을 보였다. 따라서, 본 연구에 서 초음파 분무 열분해법을 이용하여 제조한 NTO 코 팅된 NiCrAl 합금 폼은 첨가된 Nb전구체 용액의 중량 비율 조절(5 wt%, 10 wt% 및 15 wt%)에 따른 최적화된 NTO 입자의 크기 및 분포(10 wt%)를 통해 우수한 내 식성 및 내화학성을 확보하였다. 이는 SMR 공정에 사 용되는 촉매 지지체로 유망한 후보가 될 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 첨가된 Nb전구체 용액의 중량비율 조 절에 따라 합성된 NTO용액을 초음파 분무 열분해법을 이용하여 수소제조용 촉매 지지체로 사용되는 NTO 코 팅된 NiCrAl 합금 폼을 제조하였다. 즉, NTO입자의 물 리적/화학적 안정성을 증대시키기 위해 Nb 전구체 용액 을 Ti 전구체 용액 대비 각각 5 wt%(5NTO-NiCrAl), 10 wt%(10NTO-NiCrAl), 15 wt%(15NTO-NiCrAl)로 첨가하 였고, 이들의 구조적, 화학적 분석 및 전기화학적 안정 성 평가를 수행하였다. 초음파 분무 열분해법을 이용하 여 코팅된 NTO입자는 Nb의 도핑양이 증가함에 따라 점 차 성장하고, 10NTO-NiCrAl에서 가장 최적화된 입자 크 기와 분포가 관찰되었다. 또한 NTO코팅된 NiCrAl 합금 폼의 전기화학적 안정성 평가를 위한 정전압-전류 측정 법에서 전기화학 반응 후 전해질에 용출된 성분을 ICP 를 이용하여 정량적으로 분석한 결과, 10NTO-NiCrAl에 서 가장 적은 Ni, Cr, Al의 용출양을 확인할 수 있었다. 이는 물리적/화학적 안정성이 우수한 NTO입자가 최적화 된 크기와 분포로 코팅되어, 전해질과 NiCrAl 합금 폼 의 직접적인 전기화학 반응을 방지하여 내식성 향상에

기여한 것으로 판단된다. 따라서, 본 연구에서 제조된 NTO 코팅된 NiCrAl 합금 폼은 우수한 물리적/화학적 안 정성을 바탕으로 SMR 공정에서 높은 내식성 및 내화 학성을 보유하는 촉매 지지체로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

### Acknowlogement

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

- E. Simek, M. Karakaya, A. K. Avci and Z. I. Onsan, Int. J. Hydrogen Energy, 38, 870 (2013).
- 2. Y. Matsumura and T. Nakamori, Appl. Catal., A, 258, 107 (2004).
- G. Jone, J. G. Jakobsen, S. S. Shim, J. Kleis, M. P. Andersson, J. Rossmeisl, F. A.-Pedersen, T. Bligaard, Stig. Helveg, B. Hinnemann, J. R. R.-Nielsen, I. Chorkendorff, J. Sehested and J. K. Norskov, J. Catal., 259, 147 (2008).
- C.-J. Liu, J. Ye, J. Jiang and Y. Pan, Chem. Cat. Chem., 3, 529 (2011).
- N. Salhi, A. Boulahouache, C. Petit, A. Kiennemann and C. Rabia, Int. J. Hydrogen Energy, 36, 11439 (2011).
- D.-Y. Sin, E.-H. Lee, M.-H. Park and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., 26, 393 (2016).
- 7. S. Katheria, G. Deo and D. Kunzru, Energy Fuels, **31**, 3143 (2017).
- 8. G. Sreedhar and V. S. Raja, Corros. Sci., **52**, 2592 (2010).
- Y. Hwangbo, H. R. Lim and Y.-I. Lee, Korean J. Mater. Res., 27, 270 (2017).
- Q. Liu, Z. Zhang, F. Gu, X. Wang, X. Lu, H. Li, G. Xu and F. Su, J. Catal., 337, 221 (2016).
- L. Jiang, L. Sun, D. Yang, J. Zhang, Y.-J. Li, K. Zou and W.-Q. Deng, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 9576 (2017).
- B.-R. Koo, D.-H. Oh and H.-J. Ahn, Appl. Surf. Sci., 432, 27 (2018).
- 13. M. Hirano and K. Matsushima, J. Am. Ceram. Soc., 89, 110 (2006).
- 14. A. Mattsson, M. Leideborg, K. Larsson, G. Westin and L. Osterlund, J. Phys. Chem. B, **110**, 1210 (2006).
- 15. Y.-J. Lee, B.-R. Koo, S.-H. Baek, M.-H. Park and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **25**, 391 (2015).
- 16. M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. S. C. Smart, Appl. Surf. Sci.,

257, 2717 (2011).

- 17. M. Kwoka, V. Galstyan, E. Comini and J. Szuber, J. Nanomater., 7, 456 (2017).
- A. N. Manour and C. A. Melendres, J. Electrochem. Soc., 142, 1961 (1995).
- A.V. Manole, M. Dobromir, M. Girtan, R. Mallet, G. Rusu and D. Luca, Ceram. Int., 39, 4771 (2013).
- 20. Y. Wang, B. M. Smarsly and Djerdj, Chem. Mater., 22, 6624 (2010).
- H. Su, Y.-T. Huang, Y.-H. Chang, P. Zhai, N. Y. Hau, P. C. H. Cheung, W.-T. Yeh, T.-C. Wei and S.-P. Feng, Electrochim. Acta, 182. 230 (2015).
- 22. D.-Y. Shin, J.-W. Bae, B.-R. Koo and H.-J. Ahn, Kor. J. Mater. Res., **27**, 392 (2017).
- 23. Y.-G. Lee, D.-Y. Shin and H.-J. Ahn, Korean J. Mater. Res., **28** 324 (2018).
- 24. B. X. Lu, X. Mou, J. Wu, D. Zhang, L. Zhang, F. Juang, F. Xu and S. Juang, Adv. Funct. Mater., 20, 509 (2010).