



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0072188  
(43) 공개일자 2016년06월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C25B 11/04 (2006.01) B01J 23/78 (2006.01)  
C25B 1/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C25B 11/0478 (2013.01)  
B01J 23/78 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7012770
- (22) 출원일자(국제) 2014년10월29일  
심사청구일자 2016년05월16일
- (85) 번역문제출일자 2016년05월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/078777
- (87) 국제공개번호 WO 2015/064644  
국제공개일자 2015년05월07일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2013-224771 2013년10월29일 일본(JP)

- (71) 출원인  
고쿠리츠다이가쿠호진 요코하마 고쿠리츠다이가쿠  
일본 가나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 도키와  
다이 79방 1고  
카와사키 주코교 카부시기가이샤  
일본 650-8670 효고현 코베시 츄오구 하가시카와  
사키초 3초메 1반 1고  
드 노라 페르멜렉 가부시기가이샤  
일본 가나가와켄 후지사와시 엔도 2023반 15
- (72) 발명자  
이치카와 히로키  
일본국 카나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 토키와  
다이 79방 1고 고쿠리츠다이가쿠호진 요코하마 고  
쿠리츠다이가쿠 나이  
미츠시마 시게노리  
일본국 카나가와켄 요코하마시 호도가야쿠 토키와  
다이 79방 1고 고쿠리츠다이가쿠호진 요코하마 고  
쿠리츠다이가쿠 나이  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
이철

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **알칼리 수전해용 양극 및 그의 제조 방법**

**(57) 요약**

재생 가능 에너지와 같은 출력 변동이 큰 전력을 이용한 수전해로 수소를 제조할 수 있고, 출력 변동에 대한 내구성이 높은 알칼리 수전해용 양극을 제공하는 것이다.

적어도 표면이 니켈 또는 니켈기 합금을 함유하는 도전성 기체와, 당해 기체 표면에 형성되는 리튬 함유 니켈 산화물 촉매층으로 이루어지고, 당해 촉매층 중의 리튬과 니켈의 몰비(Li/Ni)가 0.005 내지 0.15의 범위에 들어가는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

**C25B 1/04** (2013.01)  
**C25B 11/0405** (2013.01)  
**Y02E 60/366** (2013.01)  
**Y02E 70/10** (2013.01)  
**Y02P 20/133** (2015.11)

(72) 발명자

**나가시마 이쿠오**

일본국 효고켄 아카시시 카와사키쵸 1반 1고 카와사키 주코교 카부시키키가이샤 나이

**스나다 요시오**

일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시카야바쵸 1쵸메 13반 12고 사쿠라 니혼바시 빌딩 7층 티센크루프 우테 크로린 엔지니어스 가부시키키가이샤 나이

**가토 아키히로**

일본 가나가와켄 후지사와의 엔도 2023-15 드 노라 페르멜렉 가부시키키가이샤 나이

**인 리양**

일본 가나가와켄 후지사와의 엔도 2023-15 드 노라 페르멜렉 가부시키키가이샤 나이

**마나베 아키요시**

일본 가나가와켄 후지사와의 엔도 2023-15 드 노라 페르멜렉 가부시키키가이샤 나이

**니시키 요시노리**

일본 가나가와켄 후지사와의 엔도 2023-15 드 노라 페르멜렉 가부시키키가이샤 나이

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

적어도 표면이 니켈 또는 니켈기 합금으로 이루어지는 도전성 기체와, 당해 기체 표면에 형성되는 리튬 함유 니켈 산화물 촉매층으로 이루어지고, 당해 촉매층 중의 리튬과 니켈의 몰비(Li/Ni)가 0.005 내지 0.15의 범위에 들어가는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

풍력 발전, 태양광 발전 등의 출력 변동이 큰 전력을 이용하여 알칼리 수전해를 행하기 위해 사용하는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극.

**청구항 3**

적어도 표면이 니켈 또는 니켈기 합금으로 이루어지는 도전성 기체의 표면에 리튬 이온을 함유하는 용액을 배치하고, 당해 기체를 900℃에서 1000℃까지의 온도로 산소를 포함하는 분위기 중에서 열처리하고, 리튬과 니켈의 몰비(Li/Ni)가 0.005 내지 0.15의 범위에 들어가는, 리튬 함유 니켈 산화물 촉매층을 형성하는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극의 제조 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서,

열처리의 시간이 5분 내지 60분인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극의 제조 방법.

**청구항 5**

제3항에 있어서,

리튬 이온을 함유하는 용액에 니켈 이온을 함유시킨 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

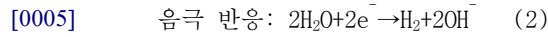
[0001] 본 발명은 알칼리 수전해에 있어서 사용하는 양극, 특히 출력 변동이 큰 전력을 이용한 알칼리 수전해용 산소 발생 양극에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 수소는 저장, 수송에 적합하고, 환경 부하가 작은 2차 에너지이기 때문에, 수소를 에너지 캐리어로 이용한 수소 에너지 시스템에 관심이 모이고 있다. 현재, 수소는 주로 화석 연료의 수증기 개질 등에 의해 제조되고 있지만, 지구 온난화나 화석 연료 고갈 문제의 관점에서, 재생 가능 에너지를 동력원으로 이용한 알칼리 수전해의 중요성이 점차 증가하고 있다.

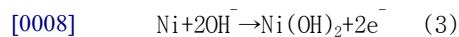
[0003] 수전해는 크게 2개로 나뉘어지고, 하나는 알칼리 수전해이며, 전해질에 고농도 알칼리 수용액이 이용되고 있다. 다른 하나는, 고체 고분자형 수전해이고, 전해질에는, 고체 고분자막(SPE)이 이용되고 있다. 대규모의 수소 제조를 수전해로 행하는 경우, 다이아몬드 전극 등을 이용한 고체 고분자형 수전해보다도, 니켈 등의 철 경금속 등의 염가의 재료를 이용하는 알칼리 수전해가 적합하다고 전해지고 있다. 양극(兩極)에 있어서의 전극 반응은 이하와 같다.

[0004] 양극 반응:  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$  (1)

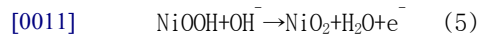
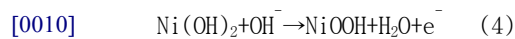


[0006] 고농도 알칼리 수용액은, 온도가 높아질수록 전도도가 높아지지만, 부식성도 높아지기 때문에, 조업 온도의 상한은 80~90℃ 정도로 억제되어 있다. 고온, 고농도 알칼리 수용액에 견디는 전해조 구성 재료나 각종 배관 재료의 개발, 저(低)저항 격막 및, 표면적을 확대하고 촉매를 부여한 전극의 개발에 의해, 전해 성능은, 전류 밀도 0.3~0.4Acm<sup>-2</sup>에 있어서 1.7~1.9V(효율 78~87%) 정도까지 향상되고 있다.

[0007] 알칼리 수전해용 산소 발생 양극은, 고농도 알칼리 수용액 중에서 안정적인 니켈계 재료가 사용되고, 안정적인 동력원을 이용한 알칼리 수전해에서는 Ni계 전극은 수 십년 이상의 수명을 갖는 것이 보고되고 있다(비특허문헌 1, 2). 그러나, 재생 가능 에너지를 동력원으로 하면, 격심한 기동 정지나, 부하 변동 등의 가혹한 조건에 의한 Ni 양극 성능의 열화가 문제가 되고 있다(비특허문헌 3). 이 이유로서, 원래 니켈은, 알칼리 수용액 중에서는 2가의 수산화물로서 안정적이고, 또한, 니켈 금속의 산화 반응이 산소 발생 반응 전위 부근에서 진행되는 것이 열역학적으로 알려져 있으며, 이하와 같은 니켈 산화물의 생성 반응이 진행된다고 추정된다.



[0009] 전위의 증가에 따라, 3가, 4가로 산화된다. 반응식으로서,



[0012] 니켈 산화물 생성 반응 및 그 환원 반응은 금속 표면에서 진행되기 때문에, 그 위에 형성한 전극 촉매의 이탈을 촉진한다. 전해를 행하기 위한 전력이 공급되지 않게 되면, 전해가 정지되고, 니켈 양극은 산소 발생 전위 (1.23Vvs.RHE)보다 낮은 전극 전위로 유지되며, 대극(counter electrode)인 수소 발생 음극의 수소 발생 전위 (0.00Vvs.RHE)보다 높은 전위로 유지되고, 셀 내에는 이들의 화학종에 의한 기전력이 발생되고 있다. 양극 전위는 전지 반응이 진행됨으로써 낮은 전위로 유지되고, 즉, (3), (4), (5)식에 따라 산화물의 환원 반응이 촉진된다. 이러한 전지 반응은, 큰 셀을 조립한 경우, 공통되는 배관을 통하여 리크되기 때문에, 이러한 전류의 방지 기술은 항상 유의해야 할 사항이다. 그 하나로서, 정지시에 미소한 전류를 계속해서 흐르게 하는 대책이 있지만, 그를 위해서는 특별한 전원 제어가 필요해지고, 또한, 산소, 수소를 항상 발생시키게 되기 때문에, 관리상 수고스럽다. 역전류 상태를 의도적으로 피하기 위해, 정지 직후에 액을 빼냄으로써 이러한 전지 반응을 방지하는 것은 가능하지만, 재생 에너지와 같은 출력 변동이 큰 전력에서의 가동을 상정한 경우, 적절한 처치라고는 할 수 없다.

[0013] 니켈계 전지에서는 이러한 산화물, 수산화물을 활물질로서 이용하고 있지만, 알칼리 수전해에서는, 이러한 니켈 재료의 활성을 억제하는 것이 바람직하다.

[0014] 종래, 알칼리 수전해에 사용되는 산소 발생용 양극의 촉매층으로서, 백금족 금속, 백금족 금속 산화물, 백금속 산화물, 철속 산화물, 란타니드족 금속 산화물 중, 적어도 1개 이상의 성분 등이 이용되고 있다. 그 외의 양극 촉매로서는, Ni-Co, Ni-Fe 등 니켈을 베이스로 한 합금계, 표면적을 확대한 니켈, 세라믹 재료로서 스피넬계의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 페로브스카이트계의 LaCoO<sub>3</sub>, LaNiO<sub>3</sub> 등의 도전성 산화물, 귀금속 산화물, 란타니드족 금속과 귀금속으로 이루어지는 산화물도 알려져 있다(비특허문헌 4).

[0015] 알칼리 수전해에 사용되는 산소 발생용 양극으로서, 니켈 자체도 산소 과전압이 작고, 특히 유향을 포함한 니켈 도금 전극은 수전해용 양극으로서 이용되고 있다.

[0016] 또한, 고농도 알칼리 수용액을 사용하는 알칼리 수전해에 사용하는 산소 발생용 양극으로서, 미리 니켈 기체(substrate) 표면에, 리튬 함유 니켈 산화물층을 형성한 양극이 알려져 있다(특허문헌 1, 2). 또한, 알칼리 수전해가 아니고, 알칼리 수용액을 전해질로 하는 수소-산소 연료 전지로서 이용되는, 알카라인(alkaline) 프라이머리 셀에 사용하는 니켈 전극으로서, 동일한 리튬 함유 니켈 산화물층을 형성한 양극이 개시되어 있다(특허문헌 3).

[0017] 그렇지만, 특허문헌 1~3에는, 니켈에 대한 리튬의 함유 비율이나 그 제조 조건에 대해서는, 개시가 발견되지 않고, 출력 변동이 격심한 전력하에서의 안정성에 대해서도 개시가 이루어져 있지 않다.

[0018] 식염 전해에서는, 알칼리 수용액에서의 수소 발생 음극이 역전류 조건하에 있어서, 산화 반응에 의해 니켈 기체가 열화되는 것을 방지하기 위해, 귀금속, 귀금속 산화물로 이루어지는 음극 촉매와 니켈 기체의 사이에 니켈 산화물을 주성분으로 하는 중간층을 형성하는 것이 개시되어 있지만(특허문헌 4, 5), 특허문헌 4, 5에 있어서는, 니켈 산화물을 주성분으로 하는 중간층을 형성하기 때문에, 기체를 350℃~550℃라는 비교적 저온에서 소성하고 있고, 이러한 중간층은, 촉매층의 안정화를 위한 중간층이며, 전극의 촉매층으로서 사용할 수는 없음과 함께, 더구나, 고농도 알칼리 수용액을 사용하는 알칼리 수전해에 사용하는 산소 발생용 양극, 특히 출력 변동이 격심한 전력하에서의 효과에 대해서는, 전극의 촉매층으로서 어떠한 작용 효과를 가져올지 도저히 상상할 수 없다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0019] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 영국특허 제864457호 명세서
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 미국특허 제2928783호 명세서
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 미국특허 제2716670호 명세서
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본공개특허공보 2000-239882호(일본특허공보 제412191호)
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본공개특허공보 2008-57968호(일본특허공보 제4927006호)

**비특허문헌**

- [0020] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: P. W. T. Lu, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 125, 1416(1978)
- (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: C. T. Bowen, Int. J. Hydrogen Energy, 9, 59(1984)
- (비특허문헌 0003) 비특허문헌 3: 미즈시마 시게노리, 마츠자와 고이치, 수소 에너지 시스템, 36, 11(2011)
- (비특허문헌 0004) 비특허문헌 4: J. P. Singh, N. K. Singh, R. N. Singh, Int. J. Hydrogen Energy, 24, 433(1999)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0021] 본 발명의 목적은, 이들의 종래 기술의 문제점을 해결하고, 재생 가능 에너지와 같은 출력 변동이 큰 전력을 이용한 수전해로 수소를 제조할 수 있고, 출력 변동에 대한 내구성이 높은 알칼리 수전해용 양극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0022] 본 발명에 있어서의 제1 해결 수단은, 상기의 목적을 달성하기 위해, 적어도 표면이 니켈 또는 니켈기 합금으로 이루어지는 도전성 기체와, 당해 도전성 기체 표면에 형성되는 리튬 함유 니켈 산화물로 이루어지는 촉매층으로 이루어지고, 상기 촉매층 중의 리튬 함유 니켈 산화물의 리튬과 니켈의 몰비(Li/Ni)가 0.005 내지 0.15의 범위에 들어가는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극을 제공하는 것에 있다.

[0023] 본 발명에 있어서의 제2 해결 수단은, 상기의 목적을 달성하기 위해, 풍력 발전, 태양광 발전 등의 출력 변동이 큰 전력을 이용하여 알칼리 수전해를 행하기 위해 사용하는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극을 제공하는 것에 있다.

[0024] 본 발명에 있어서의 제3 해결 수단은, 상기의 목적을 달성하기 위해, 적어도 표면이 니켈 또는 니켈기 합금으로 이루어지는 도전성 기체의 표면에 리튬 이온을 함유하는 용액을 도포하고, 상기 도전성 기체를 900℃에서 1000℃까지의 온도로 산소를 포함하는 분위기 중에서 열처리하고, 리튬과 니켈의 몰비(Li/Ni)가 0.005 내지 0.15의 범위에 들어가는 리튬 함유 니켈 산화물로 이루어지는 촉매층을 형성하는 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용

양극의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

[0025] 본 발명에 있어서의 제4 해결 수단은, 상기의 목적을 달성하기 위해, 상기 열처리의 시간이 5분 내지 60분인 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

[0026] 본 발명에 있어서의 제5 해결 수단은, 상기의 목적을 달성하기 위해, 리튬 이온을 함유하는 용액에 니켈 이온을 함유시킨 것을 특징으로 하는 알칼리 수전해용 양극의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

[0027] 본 발명은, 적어도 표면이 니켈 또는 니켈기 합금으로 이루어지는 도전성 기체에 표면에 리튬 함유 니켈 산화물로 이루어지는 촉매층을 형성할 때의 조건을 예의 연구한 결과, 산화 니켈 중에 함유하는 리튬의 함유량은, 소량의 범위인 리튬과 니켈의 몰비(Li/Ni)가 0.005 내지 0.15의 특정 범위인 경우에만, 알칼리 수전해용 양극의 촉매층으로서, 내구성이 있는 전극 성능을 발휘할 수 있는 것을 발견한 것이다. 또한, 본 발명에 있어서는, 가열 처리 방법에 의해, 리튬과 니켈의 몰비(Li/Ni)가 0.005 내지 0.15의 범위에 들어가는 리튬 함유 니켈 산화물로 이루어지는 촉매층을 형성하기 위해서는, 상기 도전성 기체를 900℃에서 1000℃까지의 한정된 고온 영역의 온도로 산소를 포함하는 분위기 중에서 열처리하는 것이 필요한 것을 발견한 것이다.

**발명의 효과**

[0028] 본 발명에 의하면, 적어도 표면이 니켈 또는 니켈기 합금으로 이루어지는 도전성 기체 표면에, 리튬과 니켈의 몰비(Li/Ni)가 0.005 내지 0.15의 리튬 니켈 산화물 촉매층을 갖는 알칼리 수전해용 양극을 얻을 수 있고, 풍력 발전, 태양광 발전 등의 출력 변동이 큰 전력을 이용하여 알칼리 수전해를 행하기 위해 적합한 양극을 제공할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명에 의하면, 적어도 표면이 니켈 또는 니켈기 합금으로 이루어지는 도전성 기체의 표면에 리튬 화합물을 함유하는 용액에 도포 등을 하고, 상기 도전성 기체를 900℃에서 1000℃까지의 온도로 산소를 포함하는 분위기 중에서 열처리하고, 상기 도전성 기체의 표면에, 리튬과 니켈의 몰비(Li/Ni)가 0.005 내지 0.15인 리튬 니켈 산화물 촉매층을 형성할 수 있음과 함께, 생성된 리튬 니켈 산화물은, 장기간 사용해도, 그 결정 구조를 유지할 수 있고, 또한, 장기간 사용해도 내식성을 유지할 수 있는 고성능의 알칼리 수전해용 양극을 얻을 수 있다.

[0030] 알칼리 수전해용 양극으로서의 개선이 얻어졌던 이유에 대해서는, 리튬과 니켈의 존재 비율을 적절히 제어하고, 또한, 적절한 온도에 의해 열처리를 행함으로써, 니켈 기체 그 자체의 접액 면적(wetted surface area)이 감소하여, 기체의 안정화가 도모되었다고 생각된다. 또한, 이 촉매층의 니켈 산화물에 리튬 원소를 첨가함으로써 니켈 산화 피막의 전자 전도성이 향상되어, 전극으로서의 활성과 내구성의 양자를 향상시킨 것으로 생각된다.

**도면의 간단한 설명**

[0031] 도 1은 본 발명의 알칼리 수전해용 양극의 일 실시 형태를 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 의해 제조한 알칼리 수전해용 양극의 사이클 시험 전후에 있어서의 전자 현미경 사진을 나타내는 사진이고, (a)는, 사이클 시험 전, (b)는, 사이클 시험 후의 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조한 알칼리 수전해용 양극의 사이클 시험 전후에 있어서의 X선 회절 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 비교예 2에 의해 제조한 알칼리 수전해용 양극의 사이클 시험 전후에 있어서의 전자 현미경 사진을 나타내는 사진이고, (a)는, 사이클 시험 전, (b)는, 사이클 시험 후의 사진이다.

도 5는 본 발명의 비교예 3에 의해 제조한 알칼리 수전해용 양극의 사이클 시험 전후에 있어서의 전자 현미경 사진을 나타내는 사진이고, (a)는, 사이클 시험 전, (b)는, 사이클 시험 후의 사진이다.

도 6은 본 발명의 비교예 3에 의해 제조한 알칼리 수전해용 양극의 사이클 시험 전후에 있어서의 X선 회절 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 비교예 4에 의해 제조한 알칼리 수전해용 양극의 사이클 시험 전후에 있어서의 전자 현미경 사진을 나타내는 사진이고, (a)는, 사이클 시험 전, (b)는, 사이클 시험 후의 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0032] 이하, 본 발명의 실시 형태를 도면과 함께 설명한다.
- [0033] 도 1은, 본 발명의 알칼리 수전해용 양극의 일 실시 형태를 나타내는 개략도이고, 1은 양극 기체, 2는 리튬 함유 니켈 산화물로 이루어지는 촉매층이다.
- [0034] (양극 기체)
- [0035] 양극 기체(1)로서, 적어도 표면이 니켈 또는 니켈기 합금으로 이루어지는 도전성 기체이고, 양극 기체는, 도전성과 화학적 안정성에서 스테인리스, 니켈, 철 또는 Ni 도금 철 재료가 바람직하며, 두께는 0.05~5mm이고, 생성되는 산소 기포를 제거하기 위해 개구부를 갖는 형상이 바람직하며, 니켈 익스팬드 메시, 다공질 니켈 익스팬드 메시를 사용할 수 있고, 그 공극률은 10~95%가 바람직하다. 양극 기체의 표면은, 촉매층과의 밀착력을 높이기 위해, 조면화 처리(surface roughening treatment)를 행하는 것이 바람직하지만, 방법으로서의 종래의 분말을 분사하는 블러스트 처리, 기체 가용성의 산을 이용한 에칭, 플라즈마 용사 등이 있다. 표면의 금속, 유기물 등의 오염 입자를 제거하기 위해 화학 에칭 처리를 행한다. 니켈 기체의 소모량으로서는 30~400g/m<sup>2</sup> 정도가 바람직하다.
- [0036] (촉매층)
- [0037] 니켈 기체에 있어서, 공기 분위기 중 등의 산소를 포함하는 분위기 중에서 이것을 열처리하면, 산소와 니켈이 반응하여 Ni 산화층을 기체 표면에 형성시킬 수 있다. 산소 농도로서는, 이하에 기술하는 온도 범위 및 시간 범위로 행하기 위해, 체적으로서 2% 이상이 바람직하다. 이것 이하에서는 소망하는 산화물이 얻어지지 않는다. 본 발명에 있어서는, 5~25질량%의 수산화리튬 등의 리튬 원소를 포함하는 용액을 도포한 후에 열처리함으로써, 리튬 니켈 산화물을 얻을 수 있다. 리튬 성분 원료로서는 질산 리튬, 탄산 리튬, 염화 리튬 등이 있고, 적당한 농도로 한 수용액을 도포액으로서 이용할 수 있다. 건조 후에 열처리를 행한다.
- [0038] 당해 산화물은 제조 조건에 따르지만, 열처리 온도는 900~1000℃이고, 처리 시간은 5~60분이 바람직하다. 처리 온도가 이 범위보다 높은 경우, 이것보다 처리 시간이 길면 산화물의 두께가 증가하고, 전극으로서의 양호한 촉매 특성이 얻어지지 않는다. 이것보다 처리 시간이 짧으면 산화물로서 충분한 두께가 얻어지지 않고, 불균일한 층밖에 얻어지지 않는다. 또한, 처리 온도가 이 범위보다 낮은 경우, 상기의 처리 시간을 길게 하면 소망하는 산화물이 얻어지지만, 시간이 지나치게 길어 실용적이지 않다. 최적의 두께는 0.1~100μm 정도이고, 기체의 금속이 전해액인 알칼리 수용액과 접촉하지 않도록 표면에 균일하면서 또한 양호한 전자 전도성층을 형성하는 것이 바람직하다. 열처리 온도를 900~1000℃로 함으로써, 생성된 리튬 함유 니켈 산화물은, 장기간 사용해도, 그 결정 구조를 유지할 수 있고, 또한, 장기간 사용해도 내식성을 유지할 수 있는 고성능의 알칼리 수전해용 양극을 얻을 수 있다.
- [0039] 또한, 촉매층의 형성 방법으로서, 니켈 원소와 리튬 원소를 포함하는 용액을 도포하고, 동일하게 열처리하는 것으로도 복합 산화물을 얻을 수 있다. 니켈 성분 원료로서는 질산 니켈, 탄산 니켈, 염화 니켈 등이 있고, 적당한 농도로 한 수용액을 도포액으로서 이용할 수 있다.
- [0040] 리튬과 니켈의 몰비가 Li/Ni로서 0.005 내지 0.15의 범위가 바람직하다. 이것보다 작으면 도전성의 향상은 기대할 수 없고, 0.15보다 큰 조성에서는 물리적 강도, 화학적 안정성이 작다.
- [0041] 본 발명에 있어서, 리튬과 니켈의 몰비 Li/Ni를 0.005 내지 0.15의 범위로 한 상세한 이유에 대해서, 이하에 기술한다.
- [0042] 본 발명에 있어서의 매우 적합한 리튬 산화물과 니켈 산화물은, Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O로 나타낼 수 있고, X선 회절 분석에 의해 Li<sub>0.208</sub>Ni<sub>1.792</sub>O<sub>2</sub>를 포함하는 것이 추정된다. 한편, 리튬 도포함으로써, 니켈 산화물이 반도체적 성질을 띠는 것이 알려져 있고, Li/Ni로서 0.005 이상이면 이것이 발현된다.
- [0043] 또한, 반도체에 있어서의 불순물 도프에 의한 도전성은, 보다 소량(1ppm→0.001%)에 있어서도 발현되지만, 공업 전해로서의 전류 밀도를 부여한 경우의 전압 손실은 가능한 한 수 10mV 이하로 머무르게 할 필요가 있어, 실질상 이 정도의 도프 농도(0.5%→5,000ppm)가 필요하다.
- [0044] 후술하는 실시예 1에 나타내는 바와 같이, 사이클 시험 후의 X선 회절 분석으로 확인된 조성인, Li<sub>0.208</sub>Ni<sub>1.792</sub>O<sub>2</sub>의 Li/Ni 비율은, 0.116이지만, 1가의 리튬과 2가의 니켈은 이온 반경이 비교적 비슷하기 때문에, 니켈의 일부가 리튬층에, 리튬의 일부가 천이 금속층에 들어가는 현상이 알려져 있고, Li/Ni의 조성 비율은 XRD로 판별되는 조성에 구애받지 않고, 촉매층 내에 분포로써 존재하고 있다고 추정된다.

- [0045] 한편, 비교예 1에 나타내는 바와 같이, 800℃ 품(品)의 초기에서는, Li 비율이 큰  $Li_{0.308}Ni_{1.692}O_2$ (Li/Ni 비율은 0.177)가 다량으로 존재하고 있는 것이 추정되지만, 사이클 시험 후에,  $Li_{0.208}Ni_{1.792}O_2$ 와  $Li_{0.308}Ni_{1.692}O_2$ 의 피크가 모두 소실되어 있는 현상은,  $Li_{0.308}Ni_{1.692}O_2$ 의 안정성이 부족했기 때문이라고 추측된다. 따라서, 본 발명에 있어서는, Li/Ni 비율은 0.15 이하로 하는 것이 바람직한 것이 판명되었다.
- [0046] 열처리 이외의 방법으로서, 이하와 같은 CVD, PVD 등의 피막 형성 방법도 이용 가능하다.
- [0047] (1) CVD법: 금속을 포함하는 가스를 플라즈마로 분해하여, 금속 원자를 발생시키고, 고온(약 800℃)으로 유지한 기재 상에 피막을 형성한다.
- [0048] (2) PVD법: 스퍼터링법과 이온 플레이팅법이 있다.
- [0049] 스퍼터링법이란, 아르곤 등의 이온을 고체 금속에 충돌시키고, 금속 원자를 입자로서 튕겨 내는 방법이다. 스퍼터 입자는 대략, 전기적으로 중성이기 때문에, 피막 형성 입자의 에너지는 낮다.
- [0050] 이온 플레이팅법이란, 전자류를 발생하고, 그 열로 고체의 금속을 증발시켜 금속 원자를 얻음과 동시에, 그 많은 부분을 이온화하고, 이온에 의해 피막을 형성한다.
- [0051] 이온 플레이팅법은, 전자류의 발생 방법에 의해, 아크 이온 플레이팅과 할로우 캐소드와 전자총으로 분류된다.
- [0052] 아크 이온 플레이팅법이란, 타깃을 캐소드와 애노드의 사이에서 진공 방전시켜, 타깃 표면으로부터 재료를 증발, 이온화하는 방법이고, 금속 증기의 이온화율이 80% 이상으로 높아, 치밀성·밀착성이 우수한 막을 고속으로 형성할 수 있다. 또한, 할로우 캐소드는, 이온화율이 중간 정도이고, 전자총은, 이온화율이 낮다.
- [0053] 이하에 알칼리 수전해 셀의 양극 이외의 구성 재료를 나타낸다.
- [0054] 음극으로서, 알칼리 수전해에 견딜 수 있는 기체 재료로 음극 과전압이 작은 촉매를 선택할 필요가 있다. 음극 기체로서 니켈 그대로이거나 니켈 기체에 활성 음극을 피복한 것이 이용되고 있다. 기체로서는 양극과 동일하게, 니켈 익스팬드 메시, 다공질 니켈 익스팬드 메시지를 사용할 수 있다. 음극 재료로서는 표면적이 큰 다공질 니켈 전극, Ni-Mo계가 널리 연구되고 있다. 그 외에는 Ni-Al, Ni-Zn, Ni-Co-Zn 등의 레이니(Raney) 니켈계, Ni-S 등의 황화물계,  $Ti_2Ni$  등 수소 흡장 합금계 등이 검토되고 있다. 수소 과전압이 낮고, 단락(短絡) 안정성이 높거나, 혹은 피독 내성(poisoning resistance)이 높다는 성질이 중요하고, 그 외의 촉매로서는 백금, 팔라듐, 루테튬, 이리듐 등의 금속 혹은 그들의 산화물이 바람직하다.
- [0055] 전해용 격막으로서 아스베스토, 부식포, 이온 교환막, 고분자 다공막 및, 무기 물질과 유기 고분자의 복합막 등이 종래 제안되어 왔다. 예를 들면, 인산 칼슘 화합물 또는 불화 칼슘의 친수성 무기 재료와, 폴리술폰, 폴리프로필렌 및, 불화폴리비닐리덴으로부터 선택되는 유기 결합 재료의 혼합물에, 유기 섬유포를 내재시켜 이루어지는 이온 투과성 격막이 나타나 있다. 또한, 예를 들면 안티몬, 지르코늄의 산화물 및 수산화물로부터 선택된 입상(particulate)의 무기성 친수성 물질과, 플루오로카본 중합체, 폴리술폰, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 및, 폴리비닐부티랄로부터 선택된 유기성 결합체로 이루어지는 필름 형성성 혼합물 중에, 신장된 유기성 섬유포를 포함하는 이온 투과성 격막이 나타나 있다.
- [0056] 본 발명에 있어서의 알칼리 수전해에 있어서는, 전해액으로서, 고농도의 알칼리수를 소정의 알칼리 농도가 되도록 첨가한 것이 사용되지만, 가성 칼리(caustic potash) 또는 가성 소다 등의 가성 알칼리가 바람직하고, 그 농도로서는, 1.5~40질량%가 바람직하다. 특히, 전력 소비량을 억제하는 것을 감안하면 전기 전도도가 큰 영역인 15~40질량%가 바람직하다. 그러나, 전해에 따른 비용, 부식성, 점성, 조작성을 고려하면, 20~30질량%로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0057] [실시에]
- [0058] 다음으로, 본 발명의 실시예를 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] <실시에 1>
- [0060] 전극 기체에는 실온으로 경면 연마(P8000, 1미크론 입도의 연마)한 니켈판을 이용하여, 5질량% 수산화리튬 중에 1시간 침지하고, 1000℃의 공기 분위기에서 1시간 소성을 행하여, 리튬 산화물과 니켈 산화물의 전극을 제조했다. 얻어진 리튬 니켈 산화물의 전극은, 도 3의 X선으로부터의 추정으로서,  $Li_{0.208}Ni_{1.792}O_2$ 가 주성분이고, 리튬과 니켈의 몰비(Li/Ni)는, 평균으로서 0.12였다.  $Li_{0.208}Ni_{1.792}O_2$ 로 추정되는 피크가, 시험 전후에 있어서, 사



프한 피크로서 나타나고 있는 것은, 도 3의 X선 회절 분석으로부터 분명하다.

- [0061] 이하의 전기 화학 측정의 온도는  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 하고, 25질량% 수산화칼륨 수용액 중에서 측정했다. 전기 화학적 전(前)처리로서, 전위 범위:  $0 \sim 1.5\text{Vs.RHE}$ , 주사 속도  $100\text{mVs}^{-1}$ 로 Cyclic Voltammetry(CV)를 100사이클 행하였다. 사이클 시험은 전위  $1.0 \sim 1.8\text{Vs.RHE}$ , 주사 속도  $1\text{Vs}^{-1}$ 로 하여 CV를 25,000사이클 행하였다. 전류 밀도  $100\text{mAcm}^{-2}$ 에서의 양극 전위를, 상기 사이클 시험의 전후에서 측정했다.
- [0062] 가속 시험의 사이클수가 증가함에 따라 산소 발생 과전압이 증가했지만, 초기의 과전압-전류 밀도 구배는 약  $60\text{mVdec}^{-1}$ 이고, 구배는 사이클 시험 후에도 큰 변화는 없으며, 높은 안정성을 나타냈다.  $100\text{mAcm}^{-2}$ 에서의 초기 과전압은  $200\text{mV}$ 였지만, 사이클 시험 후에 있어서의 과전압은  $230\text{mV}$ 로, 거의 안정적이었다. 사이클 시험 전후에서의 전자 현미경 사진을 도 2에 나타냈지만, 큰 결정 상태의 변화는 관찰되지 않았다. 도 3의 X선 회절 분석에서는, 시험 전에는 존재한  $\text{LiNiO}$ 에 관여하는 피크는, 시험 후에 일부 감소하고 있지만,  $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ 라고 추정되는 피크는 변화가 작았다.
- [0063] <실시에 2>
- [0064] 산화 처리로서  $900^\circ\text{C}$ 의 공기 분위기에서 1시간 소성한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 리튬 산화물과 니켈 산화물을 갖는 전극을 제조했다. 얻어진 리튬 니켈 산화물 전극의 리튬과 니켈의 몰비(Li/Ni)가 0.14였다.
- [0065] 동일한 사이클 시험을 실시한 결과,  $100\text{mAcm}^{-2}$ 에서의 과전압은 초기  $210\text{mV}$ 였지만, 사이클 시험 후에 있어서의 과전압은  $250\text{mV}$ 로 거의 안정적이었다. 전자 현미경 사진에서는, 큰 결정 상태의 변화는 관찰되지 않았다. 사이클 시험 전후에서의 전극의 X선 회절 분석에서는, 실시예 1과 동일한 변화가 확인되었다.
- [0066] <비교예 1>
- [0067] 산화 처리로서  $800^\circ\text{C}$ 의 공기 분위기에서 1시간 소성한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 리튬 산화물과 니켈 산화물을 갖는 전극을 제조했다. 얻어진 리튬 니켈 산화물 전극의 리튬과 니켈의 몰비(Li/Ni)가 0.18이었다.
- [0068] 동일한 사이클 시험을 실시한 결과,  $100\text{mAcm}^{-2}$ 에서의 과전압은 초기  $440\text{mV}$ 였지만, 사이클 시험 후에 있어서의 과전압은  $240\text{mV}$ 였다. 사이클 시험 전후에서 결정 상태의 변화가 관찰되고, 도 3의 X선 회절 분석에서는, 시험 전에는 존재했던  $\text{LiNiO}$ 에 관여하는 피크가, 시험 후에  $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ 의 피크가 감소되어 있는 것이 확인되었다.
- [0069]  $800^\circ\text{C}$ 에서 가열 처리한 경우, 사이클 시험 전에 있어서, Li 비율이 큰  $\text{Li}_{0.308}\text{Ni}_{1.692}\text{O}_2$ (Li/Ni 비율은 0.177)가 다량으로 존재하고 있지만,  $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ 는, 소량밖에 존재하고 있지 않고, 사이클 시험 후에는, 다량의  $\text{Li}_{0.308}\text{Ni}_{1.692}\text{O}_2$ 와 소량의  $\text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{1.792}\text{O}_2$ 의 피크는, 모두 소실되어 있으며,  $\text{Li}_{0.308}\text{Ni}_{1.692}\text{O}_2$ 의 안정성이 부족했기 때문이라고 추측된다.
- [0070] <비교예 2>
- [0071] 산화 처리로서  $700^\circ\text{C}$ 의 공기 분위기에서 1시간 소성한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 리튬 니켈 산화물을 갖는 전극을 제조했다. 얻어진 리튬 니켈 산화물 전극의 리튬과 니켈의 몰비(Li/Ni)가 0.20이었다.
- [0072] 동일한 사이클 시험을 실시한 결과,  $100\text{mAcm}^{-2}$ 에서의 과전압은 초기  $310\text{mV}$ 였지만, 사이클 시험 후에 있어서의 과전압은  $230\text{mV}$ 였다. 전자 현미경 사진을 도 4에 나타냈지만, 결정 상태가 다소 변화되고, 균열의 발생이 조금 인정되었다.
- [0073] <비교예 3>
- [0074] 수산화리튬에 침지하지 않았던 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 처리를 행하여, 니켈 산화물 전극을 제조했다. 동일한 사이클 시험을 실시한 결과,  $100\text{mAcm}^{-2}$ 에서의 과전압은 초기  $400\text{mV}$ , 사이클 시험 후에 있어서의 과전압은  $410\text{mV}$ 로, 안정적이면서 큰 값을 나타냈다. 도 5에 전자 현미경 사진을, 도 6에 X선 회절 분석을 나타냈지만, 큰 결정 상태의 변화는 인정되지 않았다.
- [0075] <비교예 4>
- [0076] 전극으로서 실온으로 경면 연마한 니켈판을, 실시예 1과 동일한 사이클 가속 시험에 제공했다. 초기 과전압은

작지만, 사이클수에 수반하는 증가가 컸다. 초기의 과전압-전류 밀도 구배는 약  $60\text{mVdec}^{-1}$ 이었지만, 25,000사이클 후의 구배는 약  $100\text{mVdec}^{-1}$ 로 커졌다.  $100\text{mAcm}^{-2}$ 에서의 초기 과전압은  $250\text{mV}$ 였지만, 사이클 시험 후에 있어서의 과전압은  $350\text{mV}$ 로, 실시예와 비교하여 현저한 증가가 인정되었다.

[0077] 도 7에 사이클 시험 전후의 전자 현미경 사진을 나타낸다. 측정 전의 니켈 전극과 비교하면, 전극 표면은 시험 전 상태와는 달랐다. 이것은 니켈 산화물의 생성에 의해 체적적 증가가 관찰되었다.

[0078] 시험 후에 니켈 전극 표면에 생성되고 용액 중에 탈락된 분말의 X선 회절 분석을 행한 결과,  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{NiO}$ 를 확인했다. 전극 표면에 수산화물이나 산화물이 생성되어, 체적 증가와 함께 산소 발생의 기포 등의 생성 등에 의한 이로전(erosion), 코로전(corrosion) 등을 일으켜, 탈락되었다고 생각된다.

**산업상 이용가능성**

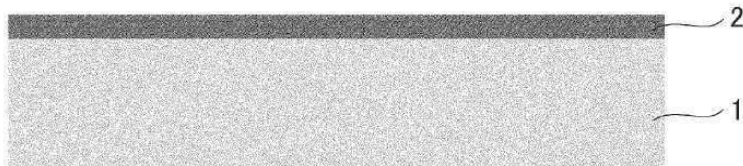
[0079] 본 발명의 기술은, 고온 그리고 고농도 알칼리 수용액 중에서 산소 발생에 이용하는, 주로 니켈 금속으로 이루어지는 기체 재료에 있어서, 열처리에 의해 리튬 니켈 산화물을 니켈 표면에 형성함으로써, 열역학적으로 불안정한 니켈 기체가 직접 전해액과 접하는 일이 없어서, 장기간 안정적으로 이용할 수 있는 것을 발견한 것이다. 본 발명의 촉매층은 촉매 활성과 내구성의 양 특성이 우수하여, 출력 변동이 격심한 전력을 이용한 알칼리 수전해에 이용할 수 있다. 또한, 그 외의 알칼리성 전해질에 있어서의 공업 전해 프로세스에 있어서의 양극으로서도 응용할 수 있다.

**부호의 설명**

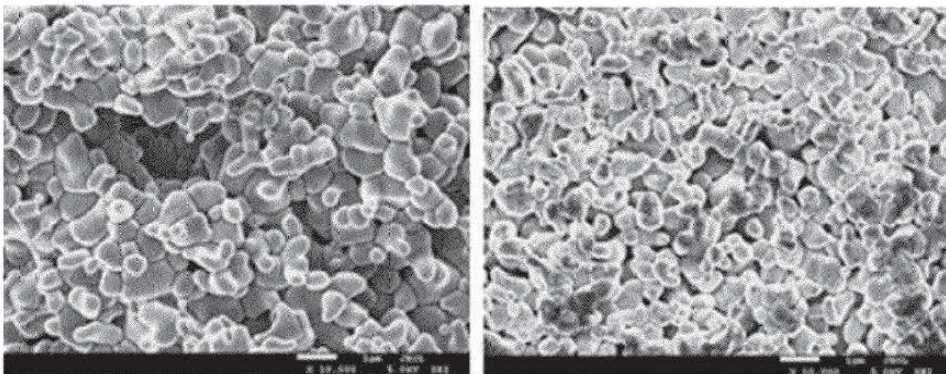
- [0080] 1: 양극 기체
- 2: 촉매층

**도면**

**도면1**



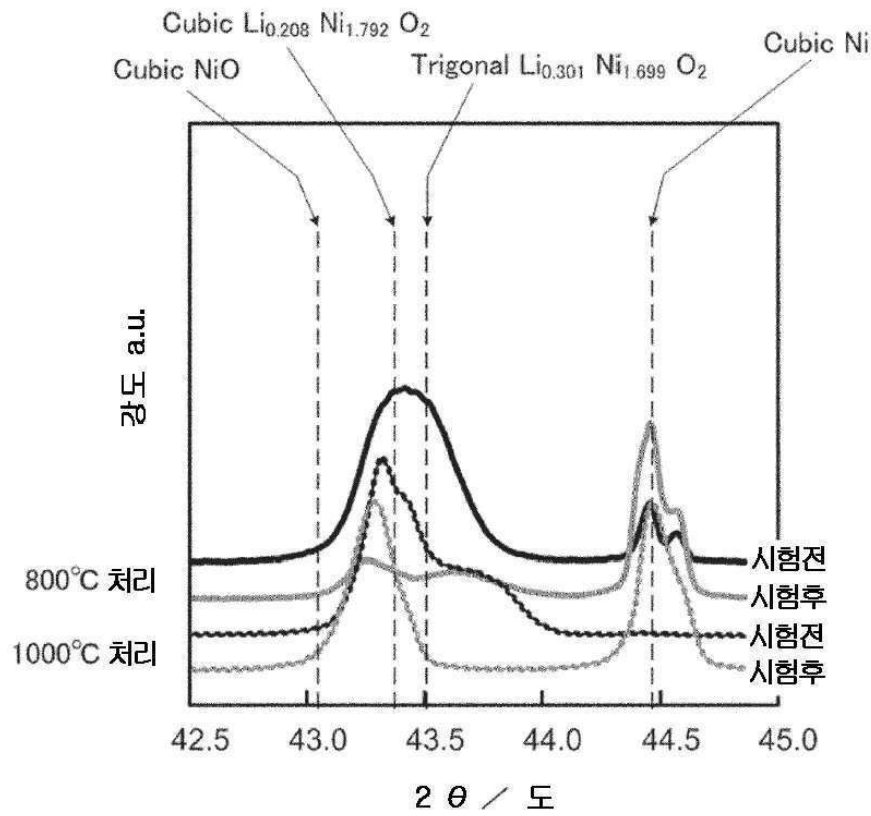
**도면2**



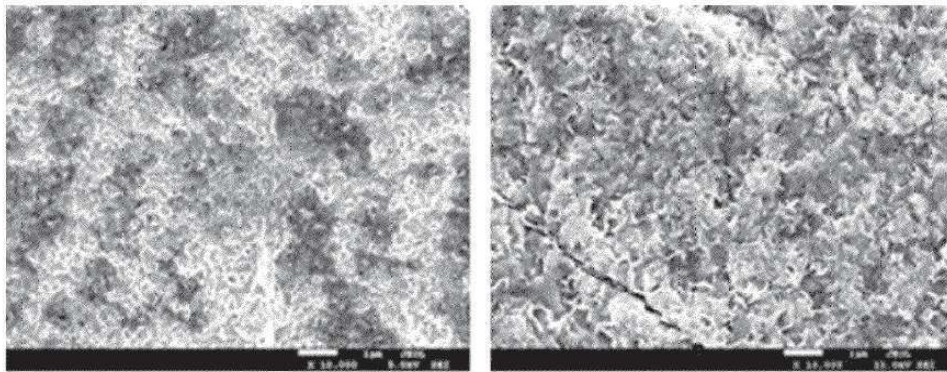
(a) 시험전

(b) 시험후

도면3



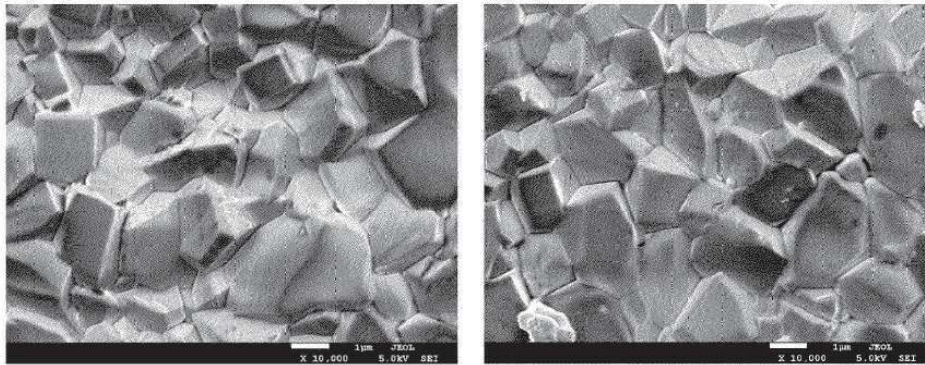
도면4



(a) 시험전

(b) 시험후

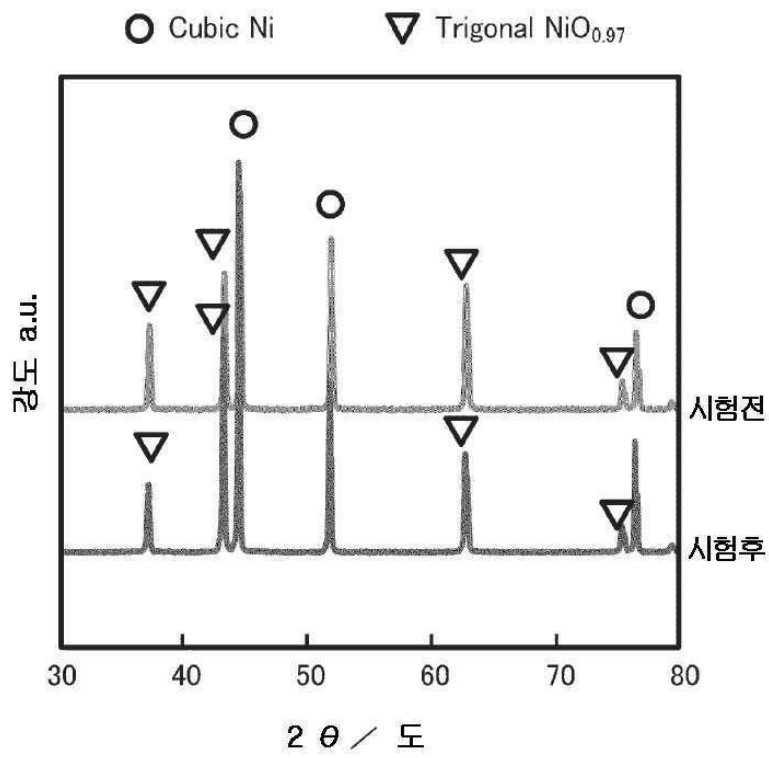
도면5



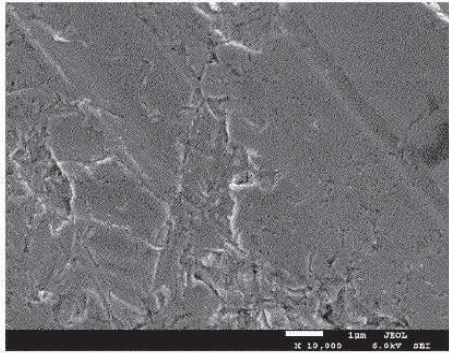
(a) 시험전

(b) 시험후

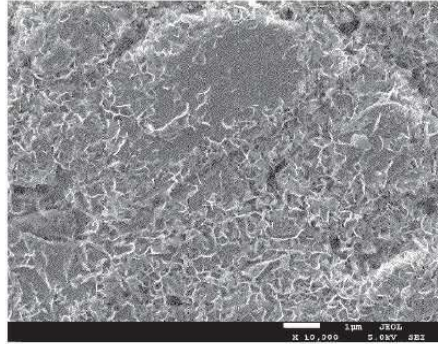
도면6



도면7



(a)시험전



(b)시험후