(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0073263
(43) 공개일자 2022년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/046 (2021.01) *C23F 1/28* (2006.01)
C25B 1/04 (2022.01) *C25B 11/031* (2021.01)
C25B 11/042 (2021.01) *C25D 11/34* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/046 (2021.01)
C23F 1/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0161175
(22) 출원일자 2020년11월26일
심사청구일자 2020년11월26일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
최진섭
인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 701호(송도동, 송도웰카운티2단지)
김문수
경상북도 안동시 황토마을1길 18-12, 102동 502호(노하동, 이도빌리지)
김용태
인천광역시 미추홀구 경인로 38, 201동 708호(숭의동, 다우림)
(74) 대리인
특허법인태백

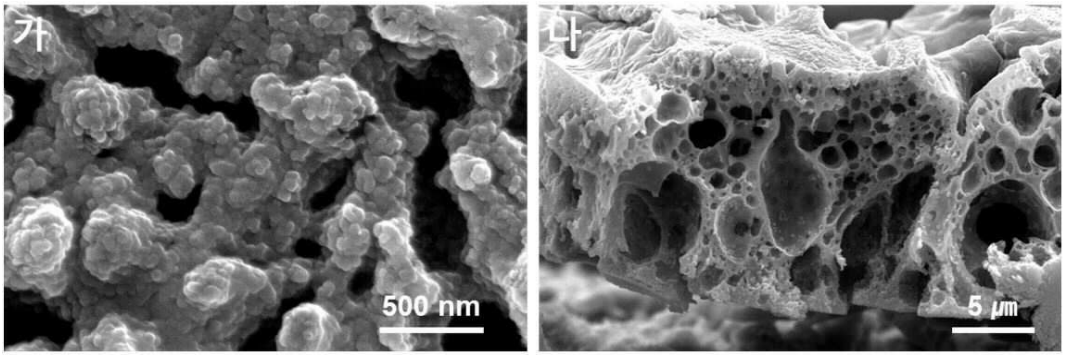
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **양극산화 처리된 고취성 및 고내구성 수전해용 스테인레스 강 전극 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 양극산화 처리된 고취성 및 고내구성 수전해용 스테인레스 강 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 스테인레스 강 금속을 에칭하는 단계; 상기 에칭된 금속을 양극산화하는 단계; 및 상기 양극산화 처리된 금속을 열처리하는 단계; 를 포함하여 스테인레스 강에 높은 취성을 부여함으로써 성형성 및 유연성이 뛰어나며, 우수한 내구성, 안정성을 가질 뿐만 아니라 수소 생산 효율 또한 우수한 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C25B 1/04 (2022.01)
C25B 11/031 (2022.01)
C25B 11/042 (2021.01)
C25D 11/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167911
과제번호	20194030202340
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성(R&D)
연구과제명	차세대 고분자전해질연료전지 부품소재 핵심기술 고급트랙
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

스테인레스 강 금속을 에칭하는 단계;

상기 에칭된 금속을 양극산화하는 단계; 및

상기 양극산화 처리된 금속을 열처리하는 단계; 를 포함하는, 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 스테인레스 강 금속을 에칭하는 단계는,

50 내지 70℃에서 1M HCl 용액에 60 내지 120분 동안 담가 에칭하는 것을 특징으로 하는, 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 양극산화하는 단계는,

불화암모늄(NH_4F) 및 증류수를 함유한 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol) 전해질 용액에서 30 내지 60V의 인가 전압으로 5분 내지 60분 동안 처리하는 것을 특징으로 하는, 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 전해질에 $KRuO_4$, Na_2WO_4, $K_2Co(NO_3)_6$ 및 $K_2Ni(CN)$로 이루어진 군에서 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는,

500 내지 800℃에서 아르곤 가스 0.05 내지 0.2MPa의 압력으로 10 내지 60분 동안 처리하는 것을 특징으로 하는, 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 수전해용 전극은 집전체(current collector), 촉매(catalyst) 및 바인더(binder)가 일체화된 일체형 전극인 것을 특징으로 하는, 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 다공성 스테인레스 강 전극은 평균 0.1 내지 5 ㎛ 크기의 기공이 서로 3차원적으로 연결되어 열린 기공 통로를 형성하여 생물체의 뼈 조직과 유사한 다공질 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극의 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 7항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 것인, 피막이 코팅된 고취성(brittleness) 및 고내구성 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극은 평균 0.1 내지 5 ㎛ 크기의 기공이 서로 3차원적으로 연결되어 열린 기공 통로를 형성하여 생물체의 뼈 조직과 유사한 다공질 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극은 10회 이상의 굽힘에도 피막 코팅의 변형이 이루어지지 않는 것을 특징으로 하는, 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 수전해용 스테인레스 강 전극은 1,000번 이상 사용 가능한 것을 특징으로 하는, 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 양극산화 처리된 고취성 및 고내구성 수전해용 스테인레스 강 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소가 연료전지 등 미래 에너지원으로 각광받으면서, 수소 생산 기술도 주목 받고 있다. 현재 수소 생산을 주도하는 기술로는 천연가스의 수증기 개질, 석탄 및 석유 코크스(petroleum coke)의 가스화, 중유의 가스화 및 개질 등이 알려져 있다.

[0003] 수소 생산 기술 중 수전해는 전기를 이용하여 물로부터 산소와 수소를 제조하는 방법으로, 제조방법에 따라 고분자전해질 수전해, 알칼리 수전해, 고체 산화물을 이용한 고온 수증기 수전해로 나뉘어진다. 이 중 알칼리 수전해는 실증된 기술로서 공업적으로 확립된 방법으로 주목을 받고 있다.

[0004] 알칼리 수전해는 고농도 KOH 또는 NaOH의 알칼리 전해액을 사용하며, 전극 재료로는 니켈(Ni) 또는 스테인리스강이 주로 사용된다. Ni은 알칼리 수용액에서 가장 안정한 비귀금속계 재료 중 하나이며, 또한 수소 및 산소를 발생시키는 전기화학반응에 대해 우수한 촉매 특성을 나타내어 전극소재로 가장 널리 사용되고 있으나, 스테인리스강 보다 비싼 단점이 있다. 반면 크롬(Cr) 함량이 높은 스테인리스강은 비교적 우수한 내식성을 가지며 Ni에 비하여 가격이 저렴한 장점이 있으나, 알칼리 수용액에서 장시간 노출 시 부식이 발생하여 전극효율이 지속적으로 감소되는 문제점이 있다. 이에, 스테인리스강 표면에 피막을 코팅하여 내구성을 증가시키기 위한 연구가 있어 왔으나, 수전해 전극 성형시, 코팅막이 탈리되어 내구성이 떨어지는 문제점이 있어왔다.

[0005] 따라서 내구성, 안정성뿐만 아니라 성형성 및 유연성이 뛰어나며, 수소 생산 효율 또한 우수한 수전해용 전극의 제조에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 등록특허 제10-0756518호(2007.09.10. 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 내구성, 안정성뿐만 아니라 성형성 및 유연성이 뛰어나며, 수소 생산 효율 또한 우수한 수전해용 전극의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

[0008] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 따라 제조되는 피막이 코팅된 고취성(brittleness) 및 고내구성 수전해용 스테인레스 강 전극을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 스테인레스 강 금속을 에칭하는 단계; 상기 에칭된 금속을 양극산화하는 단계; 및 상기 양극산화 처리된 금속을 열처리하는 단계; 를 포함하는 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극의 제조방법을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 것인, 피막이 코팅된 고취성(brittleness) 및 고내구성 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명은 간단한 양극산화 공정을 통해 피막이 코팅된 스테인레스 강을 형성하였으며, 이는 높은 취성을 부여함으로써 성형성 및 유연성이 뛰어나며, 수전해용 전극으로서 우수한 내구성, 안정성을 가질 뿐만 아니라 수소 생산 효율 또한 우수하여 수전해용 전극으로서 유용하게 활용 가능하다.

[0012] 또한, 집전체(current collector), 촉매(catalyst) 및 바인더(binder)가 일체화된 일체형 전극으로 제조되어 별도의 재료가 필요하지 않은 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 의한 양극산화 시, 시간-전류 곡선을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명에 따라 제조된 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강의 상단 SEM image(가) 및 단면의 SEM image(나)를 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명에 따라 제조된 Ru 도핑 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강의 grinded sampling을 거친 양극산화 피막의 TEM image(가, 나) 및 SEAD 패턴(나)을 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2에 의한 양극산화 시, 시간-전류 곡선을 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명에 따라 제조된 도핑 없는 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강의 상단 SEM image(가) 및 단면의 SEM image(나)를 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명에 따라 제조된 Ru 도핑 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강의 SEM-EDX(좌) 및 TEM-EDS(우)를 통한 성분 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명에 따라 제조된 Ru 도핑 및 도핑 없는 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강의 XRD 비교 분석을 나타낸 도면이다.

도 8은 본 발명에 따라 제조된 Ru 도핑 및 도핑 없는 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강의 접음-폄의 굽힘 변형을 10회 반복한 후, 양극산화 피막 코팅의 상태를 비교한 도면이다.

도 9는 본 발명에 따라 제조된 Ru 도핑 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강의 굽힘 시험 후, 1,000 사이클 가동 후 분석한 수소 생성 성능(a) 및 산소 생성 성능(b) 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0016] 본 발명자들은 스테인레스 강을 화학에칭, 산소를 발생하는 전해질 하에서 양극산화, 아르곤 또는 이에 준하는 불활성 가스 하에서 열처리하는 일련의 공정을 통해 양극산화 피막이 코팅된 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극을 제조하였으며, 이러한 스테인레스 강 전극은 높은 취성을 부여함으로써 성형성 및 유연성이 뛰어나며, 수전해용 전극으로서 우수한 내구성, 안정성을 가질 뿐만 아니라 수소 생산 효율 또한 우수하여 수전해용 전극으로서 유용하게 활용될 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0018] 본 발명은 스테인레스 강 금속을 에칭하는 단계; 상기 에칭된 금속을 양극산화하는 단계; 및 상기 양극산화 처리된 금속을 열처리하는 단계; 를 포함하는 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극의 제조방법을 제공한다.

[0019] 상기 스테인레스 강은 type 300 계열 또는 400 계열이 이용될 수 있으며, 포일(foil), 플레이트(plate), 메쉬(mesh) 형태 모두 가능하나, 바람직하게는 304 type의 foil이 이용될 수 있다.

[0020] 상기 스테인레스 강 금속을 에칭하는 단계는 50 내지 70℃에서 1M HCl 용액에 60 내지 120분 동안 담가 에칭할 수 있으나, 바람직하게는 1M HCl 용액에 90분 동안 담가 에칭할 수 있다.

[0021] 또한, 상기 열처리하는 단계는 500 내지 800℃에서 아르곤 가스 또는 이에 준하는 환원성 혹은 불활성 가스를 0.05 내지 0.2MPa의 압력으로 10 내지 60분 동안 처리할 수 있으나, 바람직하게는 600℃에서 아르곤 가스 0.1MPa의 압력으로 30분 동안 처리할 수 있다.

[0022] 또한, 상기 양극산화하는 단계는 불화암모늄(NH_4F) 및 증류수를 함유한 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol) 전해질 용액에서 30 내지 60V의 인가전압으로 5분 내지 60분 동안 처리할 수 있으며, 상대전극으로는 동일한 스테인레스 강, 구리, 백금 등의 금속이 이용될 수 있으나, 바람직하게는 0.1M NH_4F, 0.3M 증류수를 함유한 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol) 용액에서 50V의 인가전압으로 백금 금속을 상대 전극으로 이용하여 30분 동안 처리할 수 있다.

[0023] 이때, 상기 전해질에 $KRuO_4$, Na_2WO_4, $K_2Co(NO_3)_6$ 및 $K_2Ni(CN)_4$로 이루어진 군에서 1종 이상을 더 포함할 수 있으나, 바람직하게는 $KRuO_4$ 이 이용될 수 있으며, 이는, 양극산화 수행 시, 산소를 발생시켜 다공성 구조의 스테인레스 강 전극을 형성시킬 수 있으며, Ru 이 도핑된 피막이 스테인레스 강에 코팅되게 할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 $KRuO_4$ 에 의한 산소 발생으로 생성된 다공성 스테인레스 강 전극은 평균 0.1 내지 5 ㎛ 크기의 기공이 서로 3차원적으로 연결되어 열린 기공 통로를 형성하여 생물체의 뼈 조직과 유사한 다공질 구조를 가질 수 있으며, 이로 인해 높은 내구성 및 취성(brittleness)이 부여되어 굽힘 등의 변형이 가해졌을 시, 코팅막의 변화 없이 우수한 유연성 및 성형성 특성을 나타낼 수 있으므로 최적 전해질 조건은 우수한 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극을 제조함에 있어서 중요하다.

[0026] 이때, 상기 화학에칭, 양극산화 및 열처리 공정 조건을 벗어나면 본 발명에 따른 스테인레스 강 전극이 제대로 형성되지 않아 취성, 내구성 및 수소 생산 효율이 우수한 효과를 가질 수 없어 수전해용 전극으로 유용하게 활용될 수 없는 문제가 야기될 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따라 제조된 수전해용 전극은 집전체(current collector), 촉매(catalyst) 및 바인더(binder)가 일체화된 일체형 전극인 것을 특징으로 한다.

[0029] 또한, 상기 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극의 제조방법으로 제조된 것인 피막이 코팅된 고취성(brittleness) 및 고내구성 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극을 제공한다.

[0030] 상기 수전해용 다공성 스테인레스 강 전극은 평균 0.1 내지 5 ㎛ 크기의 기공이 서로 3차원적으로 연결되어 열린 기공 통로를 형성하여 생물체의 뼈 조직과 유사한 다공질 구조를 가질 수 있으며, 이로 인해 높은 내구성 및 취성(brittleness)이 부여되어 10회 이상의 굽힘 등의 변형이 가해졌을 시, 코팅막의 변화 없이 우수한 유연성

및 성형성 특성을 나타낼 수 있었다.

[0031] 또한, 상기 수전해용 스테인레스 강 전극은 1,000번 이상 사용하여도 열화에 의한 피막 파괴 반응이 없었으며, 전극을 사용할수록 오히려 물 분해가 활성화되어 초기 상태 대비 수소 생산 성능 및 산소 생산 성능이 향상되는 고내구성을 가질 수 있다.

[0033] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0035] **<실시예 1>**

[0036] 일반적인 철-크롬-니켈 합금인 스테인레스 강 - type 304 foil을 1.0M 농도의 염산에 90분 동안 침지하여 화학에칭(etching)을 실시하였다. 이때, 에칭욕 온도는 60 ℃로 하여 공정을 실시하였으며, 상기 화학에칭 후, 스테인레스 강을 수세하여 건조하였다.

[0037] 상기 화학에칭된 스테인레스 강을 작업 전극, 백금 금속을 상대 전극으로 하는 2전극 시스템을 구성하고, 25℃(상온)로 전해욕 온도를 설정하였다. 전해욕의 전해질은 에틸렌 글라이콜(Ethylene glycol)의 극성 유기용매, 0.3M의 증류수, 0.1M의 NH_4F 및 0.02M의 $KRuO_4$를 혼합하여 주입하였다.

[0038] 상기 준비 완료된 전해 전지에 50V를 인가하여 30분 동안 양극산화(anodizing)를 수행하였다. 전류밀도는 $50mA/cm^2$ 이하, 오차범위는 $\pm 1mA/cm^2$로 유지하였다.

[0039] 상기 양극산화를 완료한 전극은 아세톤에 급속세척 및 건조 후, 24시간 60℃의 오븐에서 건조시켜 스테인레스 강 양극산화 피막 전극을 제조하였다.

[0041] **<실시예 2>**

[0042] 일반적인 철-크롬-니켈 합금인 스테인레스 강 - type 304 foil을 1.0M 농도의 염산에 90분 동안 침지하여 화학에칭(etching)을 실시하였다. 이때, 에칭욕 온도는 60 ℃로 하여 공정을 실시하였으며, 상기 화학에칭 후, 스테인레스 강을 수세하여 건조하였다.

[0043] 상기 화학에칭된 스테인레스 강을 작업 전극, 백금 금속을 상대 전극으로 하는 2전극 시스템을 구성하고, 25℃(상온)으로 전해욕 온도를 설정하였다. 전해욕의 전해질은 에틸렌 글라이콜(Ethylene glycol)의 극성 유기용매, 0.3M의 증류수 및 0.1M의 NH_4F를 혼합하여 주입하였다.

[0044] 상기 준비 완료된 전해 전지에 50V를 인가하여 30분 동안 양극산화(anodizing)를 수행하였다. 전류밀도는 $50mA/cm^2$ 이하, 오차범위는 $\pm 1mA/cm^2$로 유지하였다.

[0045] 상기 양극산화를 완료한 전극은 아세톤에 급속세척 및 건조 후, 24시간 60℃의 오븐에서 건조시켜 스테인레스 강 양극산화 피막 전극을 제조하였다.

[0047] **<실시예 3>**

[0048] 상기 <실시예 1>과 <실시예 2>에서 완료된 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강은 600℃의 외부 환경으로부터 차단이 가능한 튜브형 전기로에서 산소나 수분이 포함되지 아니한 아르곤 가스를 0.1 MPa 압력으로 주입하면서 30분 동안 열처리를 수행하여 스테인리스강 양극산화 전극을 제조하였다. 승온속도는 열처리 지속시간과 동일하게 하였으며, 하강속도는 열팽창계수에 의한 피막 파괴를 최소화하기 위해 4시간 이내로 하였다.

[0050] **<실시예 4>**

[0051] 상기 <실시예 3>에서 제조된 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강을 각기 다른 방향으로 10회 접기-펴기를 반

복하였다.

[0053] **<실시예 5>**

[0054] 상기 <실시예 3>과 <실시예 4>에서 제조된 Ru 도핑된 양극산화 피막 코팅 스테인리스강을 작업 전극, 백금을 상대 전극, 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode; SCE)를 기준 전극으로 하는 3전극 수전해 반쪽 전지에서 1M의 KOH 강알칼리를 전해질로 이용하여 수소 발생과 산소 발생 성능을 측정하였다. 측정은 potentiostat 분석장치를 사용하며, 수소 발생은 선형주사전압법(Linear Sweep Voltammetry; LSV)의 스캔 속도를 10 mV로 하고, 기준 전극 대비 -1 ~ -2 V까지 스캔하여 전류밀도를 측정하였다. 산소 발생도 동일한 방법으로, 기준 전극 대비 0 ~ 1 V까지 스캔하여 전류밀도를 측정하였다.

[0056] **<실험예 1> Ru이 도핑된 스테인레스 강 양극산화 및 피막 전극의 SEM 이미지 분석**

[0057] 상기 <실시예 1>에 따른 양극산화 시, 도 1과 같은 시간-전류 곡선을 가짐을 확인하였다.

[0058] 도 1의 시간-전류 곡선에서 fluctuation이 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 Ru에 의한 산소발생이 동시에 많이 진행되기 때문이다.

[0059] 또한, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope;SEM)을 이용하여 상기 <실시예 3>에서 제조된 스테인레스 강 양극산화 피막 전극의 표면 및 측면의 이미지를 분석하였다.

[0060] 도 2와 같이, 실시예 1 이후, 실시예 3을 거쳐 제조된 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강은 0.1 내지 5 ㎛ 크기의 다공성 미세구조를 가지는 것을 확인하였으며, 다공성 미세구조는 크고 작은 마이크로 크기의 기공이 서로 3차원적으로 연결되어 열린기공 통로를 형성하여 생물체의 뼈 조직과 유사한 다공질을 나타냄을 확인하였다.

[0061] 이러한 구조 형성은 스테인레스 강 양극산화 수행 시, Ru에 의한 산소발생의 영향으로 형성된 것이다.

[0062] 또한, 도 3과 같이, grinded sampling을 거친 양극산화 피막을 투과전자현미경(Transmission electron microscope;TEM)을 이용하여 분석한 결과, 격자 줄무늬가 관찰되었으며, 선택된 영역 전자 회절 (selected-area electron diffraction; SAED) 패턴으로 높은 결정성을 가짐을 추가로 확인하였다.

[0064] **<실험예 2> 스테인레스 강 양극산화 및 피막 전극의 SEM 이미지 분석**

[0065] 상기 <실시예 2>에 따른 양극산화 시, 도 4와 같은 시간-전류 곡선을 가짐을 확인하였다.

[0066] 도 4의 시간-전류 곡선에서 상기 <실험예 1>과 달리 안정적으로 양극산화가 진행됨을 확인하였다.

[0067] 또한, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope;SEM)을 이용하여 상기 <실시예 3>에서 제조된 스테인레스 강 양극산화 피막 전극의 표면 및 측면의 이미지를 분석하였다.

[0068] 도 5와 같이, 실시예 2 이후, 실시예 3을 거쳐 제조된 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강은 표면에 다공성 미세구조를 가지나, 측면에는 1차원 나노튜브 형태의 규칙적인 구조가 형성됨을 확인하였다.

[0070] **<실험예 3> Ru이 도핑된 스테인레스 강 피막 전극의 성분 분석**

[0071] SEM-EDX(Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 및 TEM-EDS(Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 상기 실시예 1 이후, 실시예 3에서 제조된 스테인레스 강 양극산화 피막 전극의 성분을 분석하였다.

[0072] 도 6과 같이, 상기 실시예 1 이후, 실시예 3을 수행하였을 때, Ru 성분이 잔존하는 것을 확인할 수 있었으며, Ru이 잔존하면서 발생하는 산소로 인해 마이크로 기공을 가질 수 있음을 확인하였다.

[0074] **<실험예 4> XRD 분석**

[0075] X-선 회절 분석기(X-Ray Diffractometer)를 이용하여 상기 실시예 1 이후, 실시예 3(Ru 도핑) 수행 및 실시예

2 이후, 실시예 3(도핑 없음) 수행에서 제조된 스테인레스 강 양극산화 피막 전극의 결정도를 분석하였다.

[0076] XRD 에서 나타나는 새로운 피크(peak), peak 위치의 변화 등은 물질의 상태가 변화함을 의미하는데, 도 7과 같이, 실시예 1 이후, 실시예 3 수행으로 제조된 Ru이 도핑된 스테인레스 강 양극산화 피막 전극은 도핑이 이루어지지 않은 스테인레스 강 양극산화 피막 전극(실시예 2 이후, 실시예 3 수행)과 비교하여 상태 변화 없이 오스테나이트(Austenite) 및 마그네타이트(Magnetite) 결정 패턴을 나타내는 것을 확인하였다.

[0078] **<실험예 5> 내구성 및 유연성 분석**

[0079] 상기 실시예 1 이후, 실시예 3(Ru 도핑) 수행 및 실시예 2 이후, 실시예 3(도핑 없음) 수행으로 제조된 스테인레스 강 양극산화 피막 전극을 상기 실시예 4와 같이 접음-폄 10회 반복 후, 피막 코팅 상태를 확인하였다.

[0080] 도 8과 같이, 도핑이 이루어 지지 않은 스테인레스 강 양극산화 피막 전극(실시예 2 이후, 실시예 3 수행)은 코팅이 탈리되거나 갈라짐이 확인된 반면, Ru이 도핑된 스테인레스 강 양극산화 피막 전극(실시예 1 이후, 실시예 3 수행)은 높은 내구성 및 취성(brittleness)이 부여되어 굽힘 등의 변형이 가해졌을 시, 코팅막의 변화없이 우수한 유연성을 가짐을 확인하였다.

[0081] 이는, 피막 내 무수한 마이크로 기공이 발생 되어 피막에 높은 취성이 부여되고, 이로 인해 피막 코팅 공정 후에도 성형을 가능하게 하는 우수한 유연성을 나타낸 것이다.

[0083] **<실험예 6> 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강 전극의 수전해 성능 분석**

[0084] 상기 <실시예 5>와 같이 상기 <실시예 3>과 <실시예 4>에서 제조된 Ru 도핑된 양극산화 피막 코팅 스테인리스강 전극을 선형주사전압법을 사용하여 스캔 속도를 10 mV로 하고, 기준 전극 대비 -1 ~ -2 V까지 스캔하여 1M의 KOH 강알칼리 전해질 중에서 수소 생산 성능 분석을, 기준 전극 대비 0 ~ 1 V까지 스캔하여 산소 발생 성능 분석을 수행하였다.

[0085] 도 9와 같이, <실시예 4>에서 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강을 각기 다른 방향으로 접기-펴기를 10회 반복한(10 time folded) 전극은 실시예 3의 Ru 도핑된 양극산화 피막 코팅 스테인리스강 전극(As-prepared)과 비교하여 유사한 수소 생산 성능, 산소 생성 성능을 나타냈다.

[0086] 따라서, 다양하게 성형 되는 수전해 구조물 제조와 같은 유연한 환경이 필요한 경우에도 본 발명에 따른 Ru 도핑된 양극산화 피막 코팅 스테인리스강 전극을 유용하게 사용할 수 있음을 확인하였다.

[0088] 이후, 1,000 사이클 후, <실시예 4>와 같이 양극산화 피막이 코팅된 스테인레스 강을 각기 다른 방향으로 접기-펴기를 10회 반복한(10 time folded) 전극의 안정성 및 내구성 특성을 분석하였다.

[0089] 도 9와 같이, 상기 10 time folded 전극의 1,000번 물분해 반응 후(10 time folded 1000 cyc), 1번 물분해 반응 후의 전극(10 time folded)과 비교한 결과, 열화에 의한 피막 파괴 반응 없이 전극을 사용할수록 오히려 물분해가 활성화되어 초기 상태 대비 수소 생산 성능 및 산소 생산 성능이 향상되는 결과를 확인하였다.

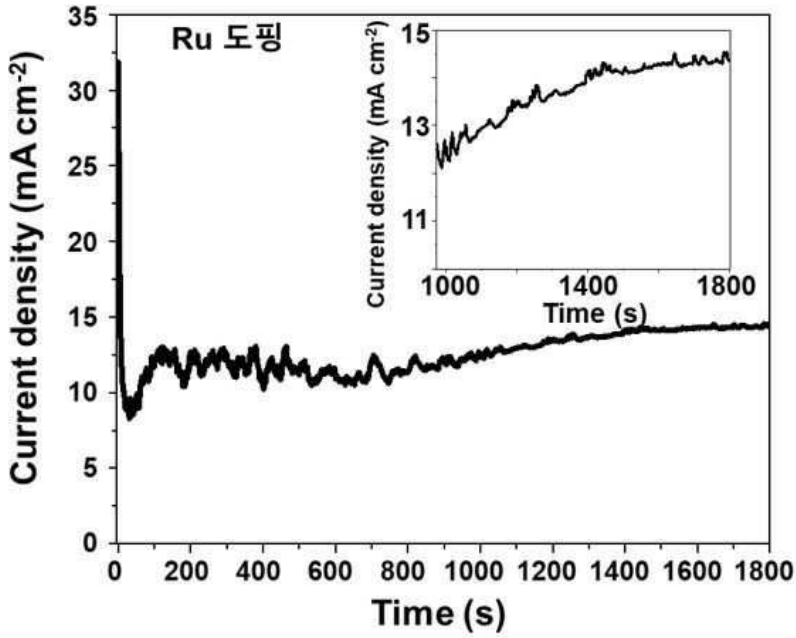
[0090] 또한, 동일한 전류밀도에서 10 time folded 1000 cyc 전극은 As-prepared 및 10 time folded 전극과 비교하여 낮은 과전압을 나타내어, 전극의 과전압 개선 효과가 우수함을 확인하였다.

[0091] 게다가, 도 9a와 같이, 수소생산 전류밀도 10mA/cm^2와 동일한 과전압에서 1,000 사이클 후 전류밀도 값이 1 사이클 대비 8 mA cm^{-2} 가 증가하였으며, 이는, 1m^2 단일전극 설비 생산시, 이론적으로 상온, 상압에서 더 많은 양의 수소를 생산할 수 있음을 의미한다.

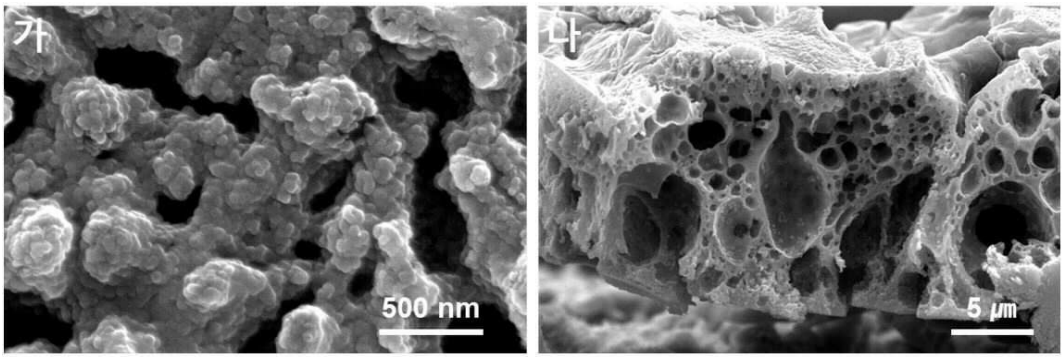
[0092] 따라서 본 발명에 따라 제조된 Ru 도핑된 양극산화 피막 코팅 스테인리스강 전극은 물 분해 반응시, 수소 및 산소 생산 효율이 우수하며, 높은 안정성 및 내구성을 가짐을 확인하였다.

도면

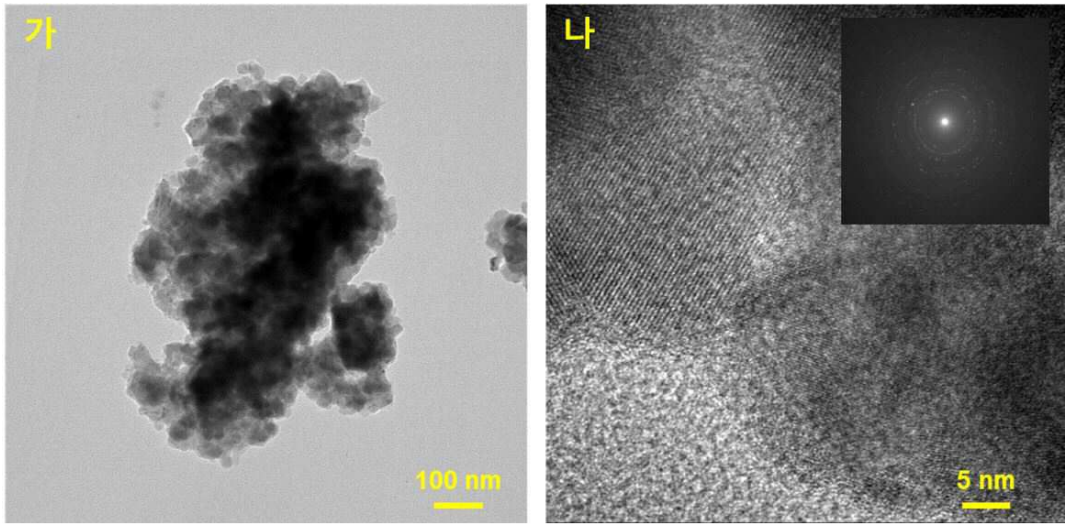
도면1


Ru 도핑
Current density (mA cm-2)
Time (s)
0
5
10
15
20
25
30
35
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
11
13
15
1000
1400
1800

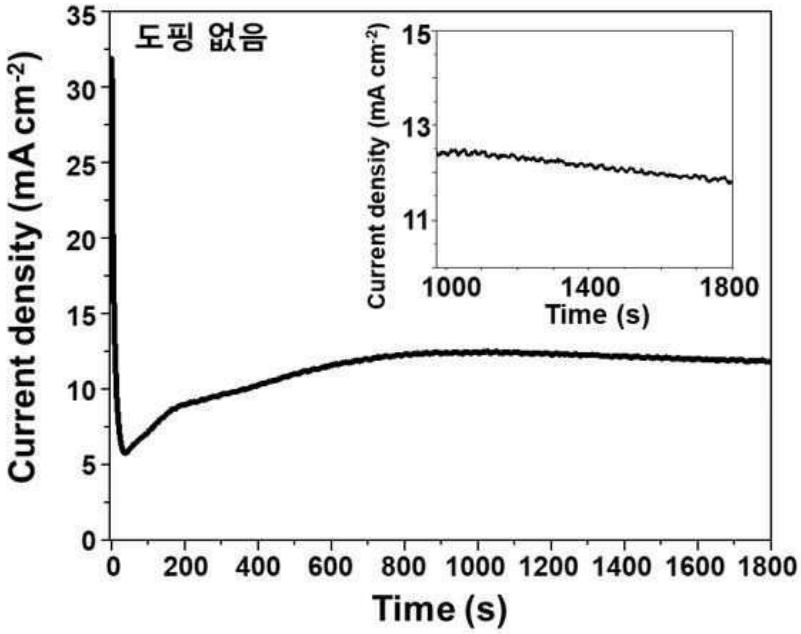
도면2


가
500 nm
나
5 μm

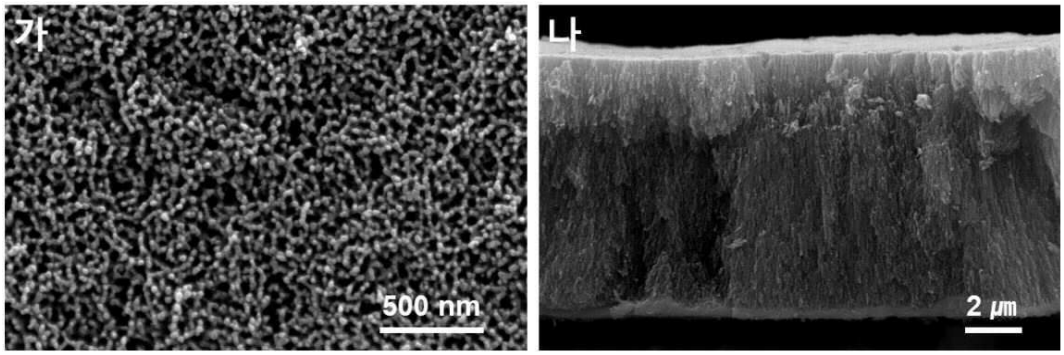
도면3


가
100 nm
나
5 nm

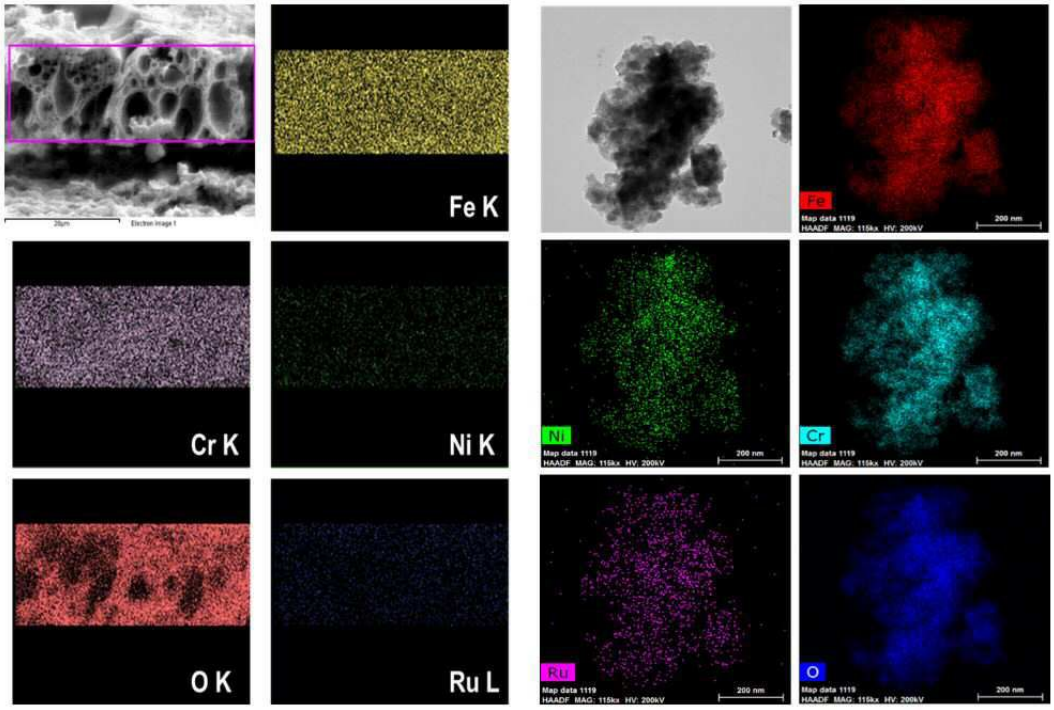
도면4


도핑 없음
Current density (mA cm-2)
Time (s)
0
5
10
15
20
25
30
35
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
11
13
15
1000
1400
1800

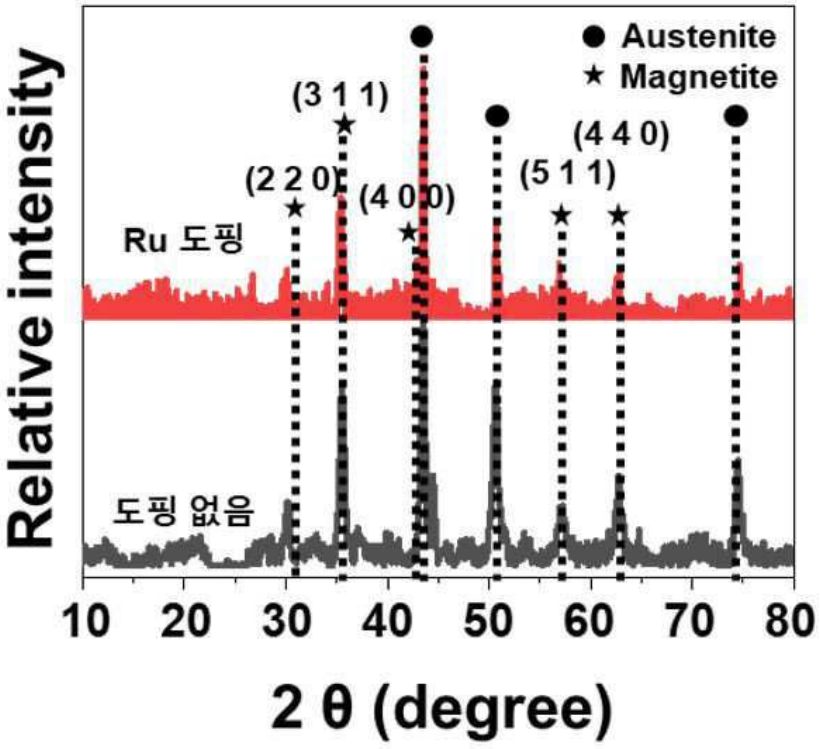
도면5


가
500 nm
나
2 μm

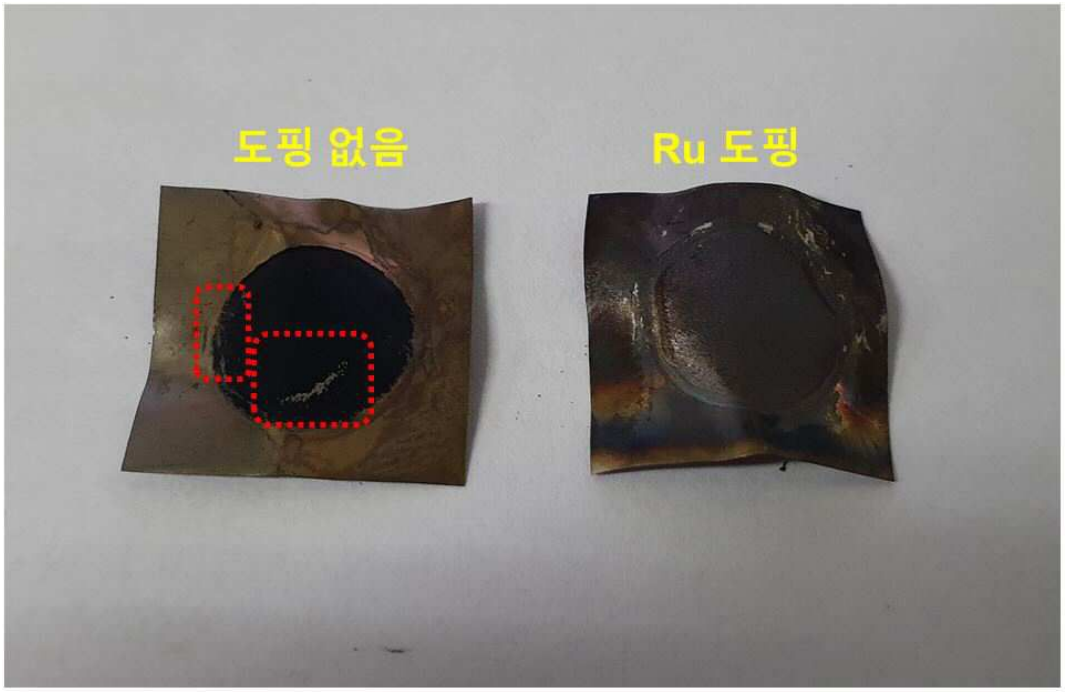
도면6


Fe K
Cr K
Ni K
O K
Ru L
Fe
Ni
Cr
Ru
O

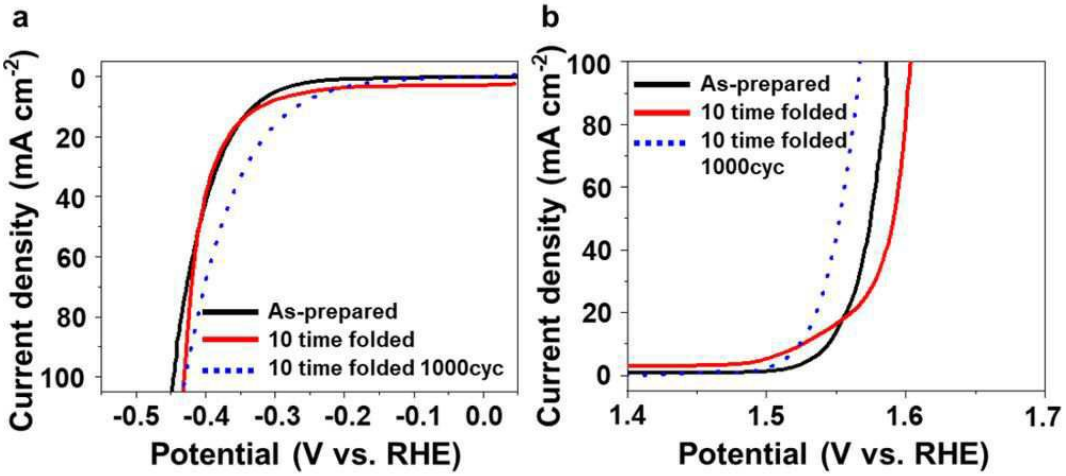
도면7


Austenite
Magnetite
(3 1 1)
(2 2 0)
(4 0 0)
(4 4 0)
(5 1 1)
Ru 도핑
도핑 없음
Relative intensity
10
20
30
40
50
60
70
80
2 θ (degree)

도면8


도핑 없음
Ru 도핑

도면9


a
Current density (mA cm-2)
0
20
40
60
80
100
-0.5
-0.4
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
Potential (V vs. RHE)
As-prepared
10 time folded
10 time folded 1000cyc
b
Current density (mA cm-2)
100
80
60
40
20
0
1.4
1.5
1.6
1.7
Potential (V vs. RHE)
As-prepared
10 time folded
10 time folded
1000cyc