



전착법을 이용한 촉매-기판 일체형 구리 코발트 산화물 전극 개발 및 음이온 교환막 수전해 적용

김도형^{a,b}, 김글한^a, 최승목^a, 이지훈^a, 정재훈^a, 이경복^{a,b}, 양주찬^{a,*}

^a한국재료연구원 그린수소재료연구실, ^b부산대학교 재료공학부

Development of catalyst-substrate integrated copper cobalt oxide electrode using electrodeposition for anion exchange membrane water electrolysis

Dohyung Kim^{a,b}, Geul Han Kim^a, Sung Mook Choi^a, Ji-hoon Lee^a, Jaehoon Jung^a,
Kyung-Bok Lee^{a,b}, Juchan Yang^{a,*}

^aDepartment of Hydrogen Energy Materials, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon 51508, Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received 20 June, 2022 ; revised 27 June, 2022 ; accepted 27 June, 2022)

Abstract

The production of hydrogen via water electrolysis (i.e., green hydrogen) using renewable energy is key to the development of a sustainable society. However, most current electrocatalysts are based on expensive precious metals and require the use of highly purified water in the electrolyte. We demonstrated the preparation of a non-precious metal catalyst based on CuCo_2O_4 (CCO) via simple electrodeposition. Further, an optimization process for electrodeposition potential, solution concentration and electrodeposition method was developed for a catalyst-substrate integrated electrode, which indicated the highly electrocatalytic performance of the material in electrochemical tests and when applied to an anion exchange membrane water electrolyzer.

Keywords : Hydrogen production; Anion exchange membrane water electrolysis; Oxygen evolution reaction; Electrodeposition; Direct growth.

1. 서 론

전 세계적으로 에너지의 사용이 증가함에 따라 주된 에너지원인 화석연료의 고갈과 환경오염의 문제가 심각한 문제로 대두되고 있다. 이러한 문제를 해결하고자 친환경이며 지속 가능한 대체 에너지원에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그중에서도 수소에너지는 가장 높은 에너지 밀도를 가지며, 무한한 에너지원이라는 점과 재생에너

지와의 연계성을 바탕으로 가장 각광받고 있다.[1] 궁극적 수소 사회로의 발전을 위해서는 수소생산이 중요한 이슈이다. 이러한 수소를 생산하는 방법에는 크게 부생 수소, 개질 수소, 수전해 방식이 있으며, 친환경성을 고려해서 개질 수소를 '그레이수소', 개질 수소와 탄소 포집 활용 및 저장 기술(CCUS)이 접목된 '블루수소', 수전해를 '그린수소'로 세분화 된다.[2] 이 중에서 그린수소 생산 방식인 수전해는 화석연료를 사용하지 않고 이산화탄소가 발생하지 않기 때문에 궁극적인 친환경적 수소 생산 방식이다.[3,4] 수전해는 크게 작동온도에 따라 저온형과 고온형 수전해로 구분

*Corresponding Author: Juchan Yang
Korea Institute of Materials Science
Tel: +82-55-280-3475 ; Fax: +82-55-280-3645
E-mail: jcyang@kims.re.kr

되고, 저온 수전해에는 액체 전해질 기반 알칼라인 수전해 (Alkaline water electrolyzer, AWE)와 고분자 전해질막이 사용되는 양이온 교환막 수전해 (Proton exchange membrane water electrolyzer, PEMWE)가 대표적이다. AWE는 가장 오래된 기술로 기술 성숙도가 높고 알칼라인 전해질에서 작동되어 저가의 비귀금속 촉매를 사용할 수 있는 장점이 있으나, 낮은 수소 발생 효율과 순도 그리고 높은 시스템 유지보수 비용이 발생한다는 단점이 있다. PEMWE는 스택화가 가능하여 고순도의 수소를 고압으로 생산할 수 있고, 높은 에너지 효율을 가지는 장점이 있으나, 산성 분위기에서 작동되기 때문에 백금 (Pt), 이리듐 (Ir), 루테튬 (Ru)과 같은 귀금속 촉매가 적용되어 수소 생산과 시스템 단가가 높다는 단점이 있다. 따라서 대표적이 두 가지 방식의 수전해 기술의 장점만을 적용하여 개발된 것인 음이온 교환막 수전해 (Anion exchange membrane water electrolyzer, AEMWE) 방식이다. AEMWE는 알칼라인 전해질에서 구동이 되어 비귀금속 촉매를 사용할 수 있고, PEMWE와 같은 방식을 통해 고순도, 고압의 수소를 생산할 수 있어 수소생산 단가 절감이 가능하여 현재 주목받고 있는 방식이다.[5,6] 그러나, 고성능의 비귀금속 촉매 개발이 필수적이고 상대적으로 낮은 기술 성숙도 개선 연구가 필요한 단점이 있다.[7]

따라서, 최근 니켈 (Ni), 코발트 (Co), 철 (Fe) 기반 전이금속 산화물 촉매의 높은 산소 발생 (Oxygen evolution reaction, OER) 성능이 보고되어, Ir 및 Ru 기반 귀금속 촉매 산화물을 대체하는 연구가 많이 진행되고 있다.[8,9] 그중에서 구리 코발트 산화물 (CuCo_2O_4 , CCO) 촉매는 알칼라인 전해질에서 안정한 스피넬 구조를 가지며, Cu의 부분적 치환을 통한 격자결함으로 반응 활성점 증가와 전기전도도가 향상되어 비귀금속 산소 발생 촉매 중 높은 성능을 나타내고 있다.[10]

본 연구에서는 고효율 산소 발생을 위해 필요한 높은 전기전도도 확보를 위해 기판에 CCO 촉매를 직접 성장시키는 전착법을 적용하여 촉매-기판 일체형 전극을 개발하였다. 전극 크기가 증가하면서 필요한 조건들을 최적화하고 고효율의 전착법을 개발하였다. 또한, 개발된 촉매 전극의 특성 평가뿐만 아니라, AEMWE 단위셀을 구성 후 평가함으로써 실제 시스템 적용 가능성도 연구하였다.

2. 실험방법

CCO/Co 나노시트는 전기화학적 전착법을 사용하여 두 단계 공정으로 합성되었다. 기판은 니켈폼 (다공성 니켈 기판)을 사용하였으며 가로 3cm, 세로 5cm의 크기로 자른 뒤 표면의 산화층을 제거하기 위해 5M HCl 용액에 15분 동안 에칭하였다. 2단계의 전착 과정 중, 첫 번째 전착 과정인 CCO 전착 용액은 copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, sigma-aldrich) 10mM과 cobalt nitrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sigma-aldrich) 50mM을 증류수 (Milli-Q, Merck, $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 500mL에 30분 동안 stirring 하여 제조하였다. 두 번째 공정의 Co 전착 용액은 cobalt nitrate 50mM을 500mL의 증류수에 30분 동안 stirring 하여 제조하였다. 이때 전착 용액은 25°C를 유지했다. 에칭된 니켈폼을 전착 용액에 24시간 이상 충분히 담궈 니켈폼 내부의 잔존 기포를 제거하였다. 전착 과정시 3전극 시스템을 적용하였으며, 작업 전극은 니켈폼, 상대 전극은 Pt mesh가 사용되었으며 기준전극은 saturated calomel electrode (SCE)가 사용되었으며, 전착 용액은 25°C를 유지했다. 기포가 제거된 니켈폼을 CCO 전착 용액에 담근 후 $-0.5 \sim -1.5 \text{ V}_{\text{SCE}}$ (V vs. SCE)의 전위범위에서 100초 동안 전착시켰다. 이후 동일 전극을 Co 전착 용액에 담근 후 $-1.5 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 의 전위에서 200초 동안 전착시켰다. 전착된 전극을 증류수에 세척 후 80°C에서 건조 후 핫프레스 (hot press)를 이용하여 250°C에서 10분 동안 단위면적당 $100 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가하였다.

전착 과정에서 얻어진 전극의 형상은 주사전자현미경 (Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, JEOL, JSM-7001F)을 이용하여 확인하였다. 3전극 셀을 구성하여 1M KOH 용액을 전해질로 potentiostat (VMP-3, Biologic)을 통해 전기화학적 촉매 특성평가를 진행하였다. 이때 기준전극과 상대전극은 1M KOH가 포화된 Hg/HgO와 graphite rod를 각각 사용하였다. 모든 3전극 실험의 전위값 (V)은 가역 수소 전극 (Reversible hydrogen electrode, RHE)를 기준으로 변환하여 나타냈다. 또한, AEMWE의 적용 가능성을 확인하기 위한 단위셀은 anode, cathode, 기체확산층 및 음이온 교환막(AEM, X37-50 Grade T, Dioxide

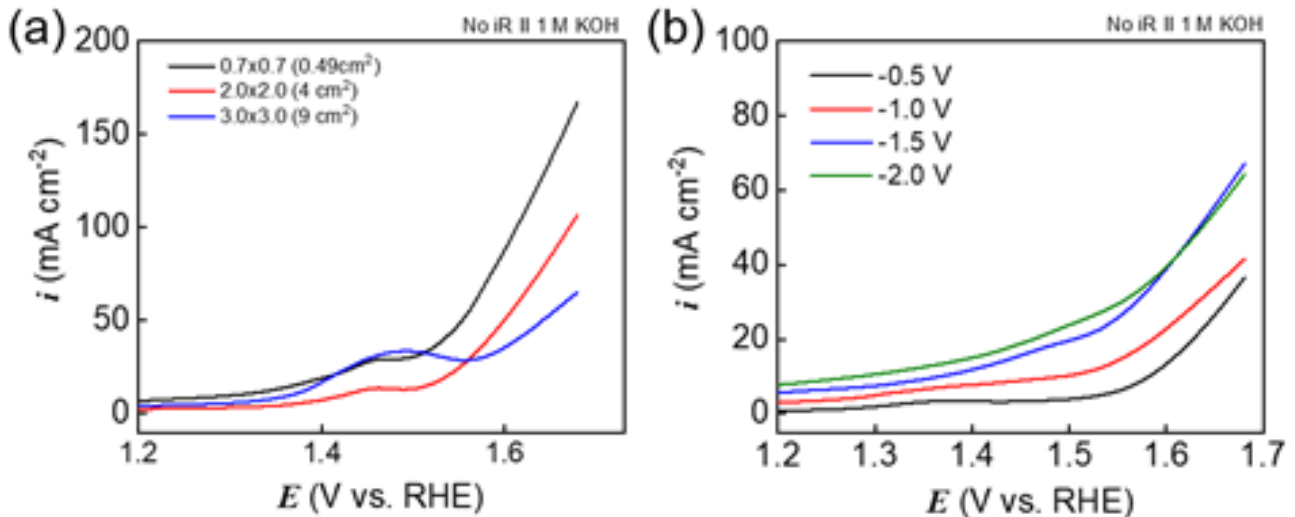
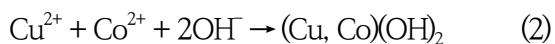
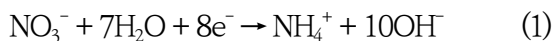


Fig. 1. (a) OER polarization curves according to different substrate size at $-1V_{SCE}$ of electrodeposition potential. (b) The change of OER activity at various electrodeposition potential on a substrate with an area size of 9cm². (scan rate of 10 mV/s)

Materials)으로 구성하였다. 상용 Pt/C 촉매가 carbon cloth 위에 1 mg_{Pt}cm⁻²의 양으로 제작된 전극을 cathode로 사용하였으며, 전착된 전극을 그대로 anode로 적용하였다. 체결된 AEMWE 단위셀은 1M KOH를 전해질로 구동하였고, 전해질의 온도는 45°C로 고정하였다. 단위셀의 내구성 실험은 수소가 충분히 발생할 수 있는 조건인 500mA/cm²의 전류밀도로 고정 후 진행하였다.

3. 결과 및 토론

대면적 전극의 전착 조건을 확보하기 전에 기 보고된 결과를 기반으로 전착 후 전극 크기에 따른 전기화학적 산소 발생 활성을 확인하였다.[11] 기판의 크기를 0.49 (0.7cm × 0.7cm), 4 (2cm × 2cm) 그리고 9cm² (3cm × 3cm)로 구분하였으며, 기판의 크기 외에는 모든 조건을 동일하게 진행하였다. Cu와 Co의 혼합수화물 나노시트가 니켈폼 위에 성장될 때 다음과 같은 반응이 일어난다.



전착이 시작될 때 NO₃⁻는 NH₄⁺와 OH⁻로 환원되며, OH⁻이온은 Cu (II)와 Co (II)이온과 반응하여 니켈폼위에 20~30nm의 두께로 나노시트 형태로 (Cu, Co)(OH)₂ (CCHO) 침전물을 생성한다.[11] 보고된 CCO 나노시트의 전착에 필요한 전압인 $-1V_{SCE}$ 를 가하여 기판 크기에 따라 전

착 후 Fig. 1a에서와 같이 산소 발생 촉매 활성 평가를 하였다. 전극 기판 크기가 증가함에 따라 동일 전착 전압이 주어졌을 때 촉매 활성이 감소됨을 확인하였다. 또한, Fig. 1b의 결과 9cm²의 기판에서는 보고된 $-1V_{SCE}$ 보다 높은 전착전압인 $-1.5V_{SCE}$ 와 $-2.0V_{SCE}$ 에서 촉매 활성이 증가했음을 보였다.

기판의 면적이 9cm²의 경우 가해 주는 전착 전압에 따른 전극 표면 분석을 FE-SEM을 통해 확인하였다. Fig. 2의 결과에서 보이는 것과 같이, $-0.5V_{SCE}$ 와 $-1.0V_{SCE}$ 의 전착 전압에서는 기판 위에 나노시트가 충분히 형성되지 않았음을 확인할 수 있다. 반면에, $-1.5V_{SCE}$ 의 전압을 가해줬을 때, 이전 보고된 결과와 동일하게 나노시트가 기판표면층에 고르게 형성되었다. 이는 기판의 면적이 증가함에 따라 발생하는 저항 증가와 금속 이온의 물질 전달에 의한 과전압에 의한 저항 증가 때문에 전착을 위한 충분한 전압이 요구됨을 알 수 있다.[12] 반면에, $-2.0V_{SCE}$ 의 전압을 가해줬을 때에는 $-1.5V_{SCE}$ 의 결과처럼 전체적으로 고른 나노시트 형상을 보여주고 있으나, 국부적으로 촉매 입자가 응집되었음을 확인하였다(A).

전착 용액 농도에 따른 영향을 확인하기 위해, copper nitrate 과 cobalt nitrate의 농도를 5(mM):50(mM), 10:50, 10:100 그리고 20:100의 비율로 $-1.5V_{SCE}$ 의 전압에서 전착하였다. Fig. 3a,b를 통해 copper nitrate의 농도가 최소 10mM을 함유하여야 나노시트 구조가 형성되는 것을 알 수 있다. 또한, cobalt nitrate의 농도를 50mM에서 100mM로 증가했을 때, 촉매

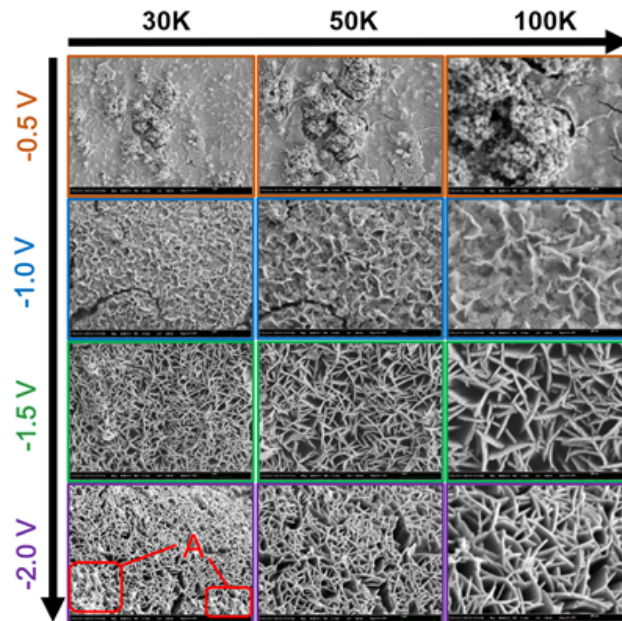


Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) images of the change of surface morphology according to electrodeposition potential of a electrode (area: 9 cm^2).

입자들이 응집되며 형성되었다 (Fig. 3c). 이때, copper nitrate의 농도를 20mM으로 높였을 경우 입자가 응집되는 정도는 줄어들었으나, 전체적으로 나노시트 형태를 유지하지 못하였다 (Fig. 3d). 용액의 농도별로 전착 된 전극의 OER 활성을 Fig. 3e와 같이 측정하였다. 전착 용액의 농도

를 10:100로 진행한 전극에서 가장 높은 OER 활성값을 나타냈으며, 이는 OER의 활성점으로 작용하는 Co의 높은 함유량에 의한 것으로 사료 된다 (Fig. 3e). 그러나 10:100의 농도 조건에서는 반응을 효과적으로 유지할 수 있는 나노시트구조를 유지하지 못하기 때문에 적은 양의 전구체를 사용

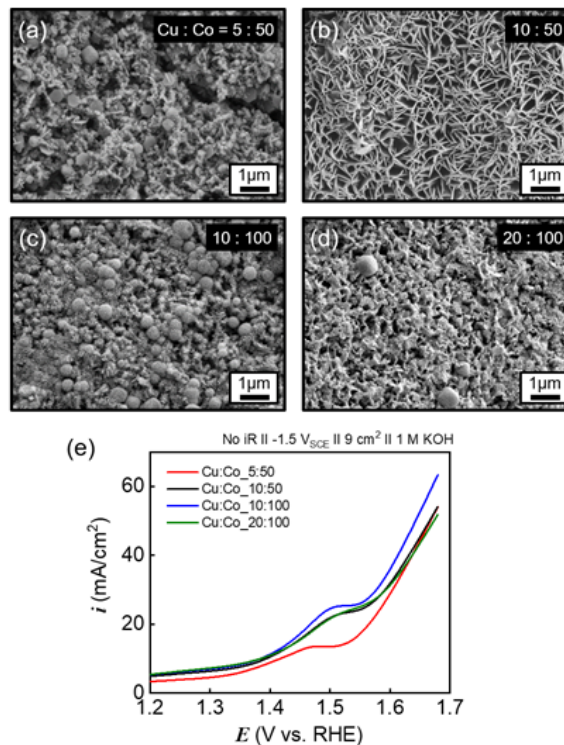


Fig. 3. (a–d) SEM image of electrode surface according to the concentration of the electrodeposition solution (concentration unit: mM). (e) OER polarization curves of electrodeposited electrode with the different concentration of electrodeposition solution at a scan rate of 10 mV/s .

하여 효율적인 전극 성능을 보이는 10:50의 비율로 최적화를 진행하였다.

전착 용액의 최적 농도 조건으로, OER 활성 고도화를 위해 나노시트 구조를 유지하면서 Co 활성점을 증가시키는 전착 방법을 개발하였다. Fig. 4는 CCO 전착 용액에 300초 동안 전착하는 기존 방법 (검은색 선)과, 전착 되는 Co양의 증가와 Cu의 성장 조건에 따른 나노시트의 형성을 고려한 전착 공정법을 나타내었다. 첫 번째는 Cu 용액에 100초 동안 전착시킨 뒤 Co 용액에서 200초 동안 전착 (초록색 선), 두 번째는 CCO 용액에 100초, Co 용액에 200초 동안 순차적으로 전착 (빨간색 선) 그리고 마지막은 CCO 용액에 300초 동안 전착하고 Co 용액에서 200초 동안 전착(파란색 선)을 진행하였다. 본 전착 공정들을 통해 합성된 전극을 열처리 후, OER 활성을 비교평가 하였다. Fig. 4b에서 나타낸 것과 같이, CCO 전착 후 절대적인 Co의 전착양을 늘렸을 경우 기존 방법 (검은색 선) 대비 활성이 전체적으로 증가함을 알 수 있다. Fig. 4c-f의 공정에 따른 전극 표면 형태를

확인한 결과, 산소 발생 반응을 촉진 시키는 Co의 전착 양을 계속해서 증가시키면 나노시트 형태를 유지하지 못하고 촉매층이 응집화 되는 것을 확인하였다. 따라서 세 번째 방법을 통해 전착 된 전극에서 가장 많은 양의 Co를 전착했음에도 전기화학적 활성이 감소하게 되었다. 최종적으로 촉매반응이 활발하게 일어날 수 있는 나노시트 형태를 유지하며, Co의 산소 발생 활성점을 풍부하게 가지는 두 번째 공정에서 가장 높은 활성을 보였다.

합성된 촉매-전극의 수전해 시스템 적용 가능성을 확인하기 위해, Fig. 5a의 삼입 이미지처럼 AEMWE 단위셀을 구성하여 성능평가를 진행하였다. 앞선 두 번째 공정을 통해 최적화 된 CCO-Co전극을 anode, 상용 Pt/C를 cathode로 각각 적용하였을 때, $1.85V_{cell}$ 에서 $928mA/cm^2$ 의 전류밀도를 나타냈다. 이는 비교군인 CCO 전착 전극을 anode로 적용했을 때 보다 활성이 150% ($615mA/cm^2 @ 1.85V_{cell}$) 향상되었음을 확인할 수 있다. 셀의 활성 만큼이나 중요한 요소인 내구성을 평가하기 위해, $500mA/cm^2$ 의 일정한 전

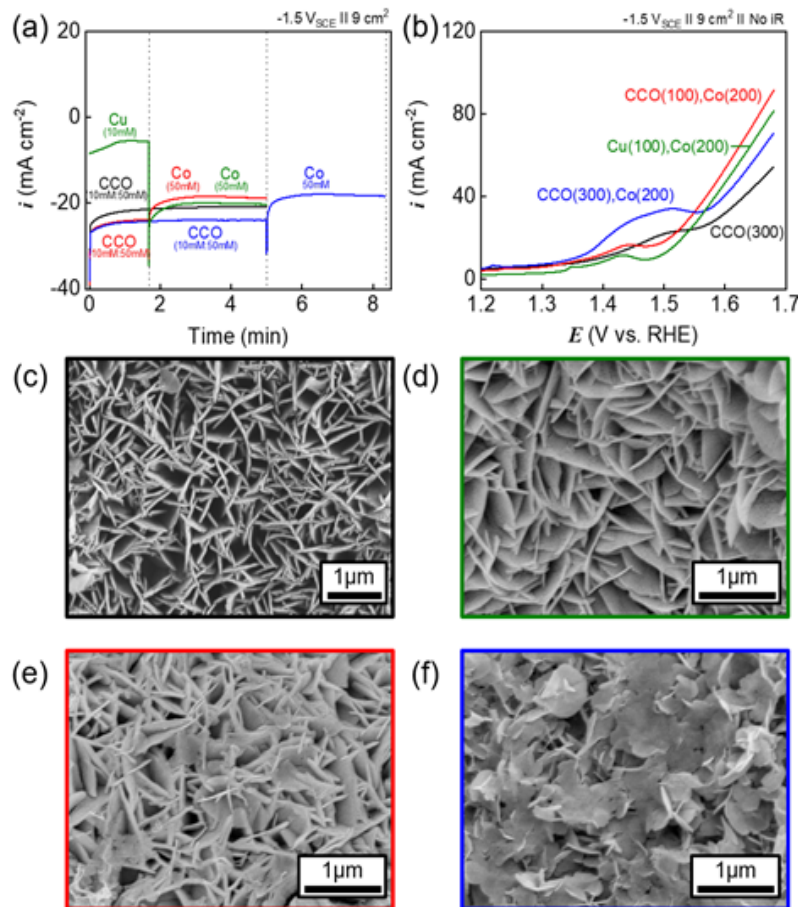


Fig. 4. (a) The chronoamperometric curves of $9cm^2$ electrode at $-1.5V_{SCE}$ with various electrodeposition process. (b) OER polarization curves for electrodeposited electrode with various electrodeposition process at a scan rate of 10 mV/s. (c-f) SEM image of synthesized electrode by various electrodeposition process.

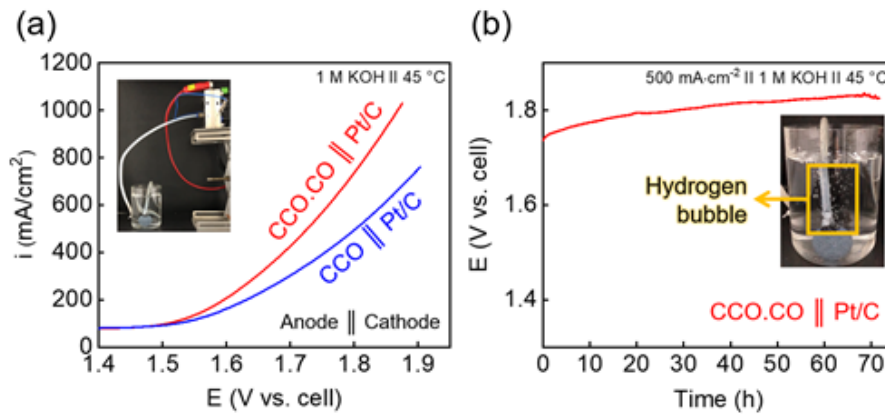


Fig. 5. (a) Polarization curves of AEMWE single cell using CCO.Co and CCO on Ni foam as anode and Pt/C as cathode in 1M KOH at 45°C. (b) Galvanostatic curves of AEMWE single cell CCO.Co on Ni foam and Pt/C electrode at a current density of 500 mA/cm² for 70 h in 1M KOH at 45°C. Inset image in (b) is a evolved hydrogen bubble at cathode tube.

류밀도 하에서 전압 변화를 측정하였다 (Fig. 5b). 70시간 동안 내구성 평가를 진행했을 때 전압은 80 mV 증가하였으며, 시간이 증가함에 변화의 증가 기울기가 감소하였다. 또한, Fig. 5b의 삽입 그림처럼 수소가 지속해서 활발하게 발생 되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 증가된 기판 크기에서 전착 최적화 공정을 통해 얻어진 CCO.Co 전극의 우수한 촉매 성능이 AEMWE cell에서 구동됨을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기화학적 전착법을 이용하여 CCO 나노시트를 기판에 직접 성장시켰으며, 대면적화에 따른 변화를 전착 전압, 전착 용액의 농도, 그리고 전착 방법 조건의 조절을 통한 최적화 공정을 개발하였다. 9cm²의 니켈폼을, Cu와 Co의 농도가 각각 10mM 과 50 mM인 전착 용액에서 -1.5V_{SCE}의 전압으로 100초 동안 전착 후에, 50mM의 Co전착 용액에서 다시 200초 동안 전착을 진행하였다. 최종적으로 250°C에서 10분 동안 가압하여 얻어진 전극에서 가장 높은 산소 발생 성능을 나타내었다. 제작된 전극의 촉매 전극 특성뿐 만이 아니라 AEMWE 시스템의 적용 가능성을 확인하고자 AEMWE 단위셀에 적용하여, 1.85 V_{cell}에서 928mA/cm²의 높은 전류밀도를 나타내었다. 또한, 500 mA/cm²의 전류밀도 하의 내구성 평가에서도 70시간 동안 활발한 수소 기체 발생과 안정된 내구성을 보였다 (ΔE : 80mV).

Acknowledgements

본 성과물은 농촌진흥청 연구사업 (과제번호: PJ016253)의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

- [1] M. Momirlan, T. N. Veziroglu, The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet, *Int. J. Hydrog. Energy*, 30 (2005) 795-802.
- [2] M. Yu, K. Wang, H. Vredenburg, Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen, *Int. J. Hydrog. Energy*, 46 (2021) 21261-21273.
- [3] H. A. Miller, K. Bouzek, J. Hnat, S. Loos, C. I. Bernäcker, T. Weißgärber, L. Röntzsch, J. M. Haack, Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: a review of recent developments in critical materials and operating conditions, *Sustain. Energy Fuels*, 4 (2020) 2114-2133.
- [4] X. Li, Z. Kou, J. Wang, Manipulating interfaces of electrocatalysts down to atomic scales: Fundamentals, strategies, and electrocatalytic applications, *Small Methods*, 5 (2021) 2001010.
- [5] P. Fortin, T. Khoze, X. Cao, S. Y. Martinsen, A. O. Barnett, S. Holdcroft, High-performance alkaline water electrolysis using AemionTM

- anion exchange membranes, *J. Power Sources*, 451 (2020) 227814.
- [6] Y. S. Park, J. Jeong, Y. Noh, M. J. Jang, J. Lee, K. H. Lee, D. C. Lim, M. H. Seo, W. B. Kim, J. Yang, S. M. Choi, Commercial anion exchange membrane water electrolyzer stack through non-precious metal electrocatalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, 292 (2021) 120170.
- [7] J. Kai, R. Saito, K. Terabaru, H. Li, H. Nakajima, K. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, 166 (2019) F246-F254.
- [8] W. Xu, F. Lyu, Y. Bai, A. Gao, J. Feng, Z. Cai, Y. Yin, Porous cobalt oxide nanoplates enriched with oxygen vacancies for oxygen evolution reaction, *Nano Energy*, 43 (2018) 110-116.
- [9] Z. Q. Liu, H. Cheng, N. Li, T. Y. Ma, Y. Z. Su, ZnCo₂O₄ quantum dots anchored on nitrogen-doped carbon nanotubes as reversible oxygen reduction/evolution electrocatalysts, *Adv. Mater.*, 28 (2016) 3777-3784.
- [10] M. J. Jang, J. Yang, J. Lee, Y. S. Park, J. Jeong, S. M. Park, J. Y. Jeong, Y. Yin, M. H. Seo, S. M. Choi, K. H. Lee, Superior performance and stability of anion exchange membrane water electrolysis: pH-controlled copper cobalt oxide nanoparticles for the oxygen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020) 4290-4299.
- [11] Y. S. Park, J. Yang, J. Lee, M. J. Jang, J. Jeong, W. S. Choi, Y. Kim, Y. Yin, M. H. Seo, Z. Chen, S. M. Choi, Superior performance of anion exchange membrane water electrolyzer: Ensemble of producing oxygen vacancies and controlling mass transfer resistance, *Appl. Catal. B: Environ.*, 278 (2020) 119276.
- [12] A. Yavuz, N. Ozdemir, P. Y. Erdogan, H. Zengin, G. Zengin, M. Bedir, Effect of electrodeposition potential and time for nickel film generation from ionic liquid electrolytes for asymmetric supercapacitor production, *Thin Solid Films*, 711 (2020) 138309.