



음이온 교환막 수전해 적용을 위한 고균일 고내구 코발트 산화물 전극의 제조 및 공정 조건 최적화

이호석^{a,b}, 명신우^a, 박준영^a, 박언주^a, 허성준^a, 김남인^a, 이재훈^a, 정재훈^a, 정재엽^a, 진송^a, 이주영^a, 이상호^b, 김치호^{a,*}, 최승묵^{a,c,*}

^a한국재료연구원 그린수소재료연구실, ^b부경대학교 화학공학과, ^c과학기술연합대학원대학교 신소재공학과

Optimization of fabrication and process conditions for highly uniform and durable cobalt oxide electrodes for anion exchange membrane water electrolysis

Hoseok Lee^{a,b}, Shin-Woo Myeong^a, Jun-young Park^a, Eon-ju Park^a, Sungjun Heo^a, Nam-In Kim^a, Jae-hun Lee^a, Jaehoon Jeong^a, Jae-Yeop Jeong^a, Song Jin^a, Jooyoung Lee^a, Sang Ho Lee^b, Chiho Kim^{a,*}, Sung Mook Choi^{a,c,*}

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

^bDepartment of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

^cAdvanced Materials Engineering, University of Science and Technology (UST), Daejeon 34113, Korea

(Received 04 November, 2023 ; revised 06 November, 2023 ; accepted 08 November, 2023)

Abstract

Anion exchange membrane electrolysis is considered a promising next-generation hydrogen production technology that can produce low-cost, clean hydrogen. However, anion exchange membrane electrolysis technology is in its early stages of development and requires intensive research on electrodes, which are a key component of the catalyst-system interface. In this study, we optimized the pressure conditions of the hot-pressing process to manufacture cobalt oxide electrodes for the development of a high uniformity and high adhesion electrode production process for the oxygen evolution reaction. As the pressure increased, the reduction of pores within the electrode and increased densification of catalytic particles led to the formation of a uniform electrode surface. The cobalt oxide electrode optimized for pressure conditions exhibited improved catalytic activity and durability. The optimized electrode was used as the anode in an AEMWE single cell, exhibiting a current density of 1.53 A cm⁻² at a cell voltage of 1.85 V. In a durability test conducted for 100 h at a constant current density of 500 mA cm⁻², it demonstrated excellent durability with a low degradation rate of 15.9 mV kh⁻¹, maintaining 99% of its initial performance.

Keywords : Hydrogen production, Anion exchange membrane water electrolysis, Oxygen evolution reaction, Cobalt Oxide, Highly uniform electrode.

1. 서 론

화석연료의 사용과 산업화의 가속으로 인해 에너

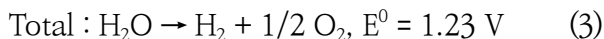
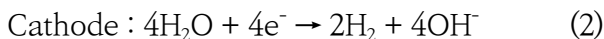
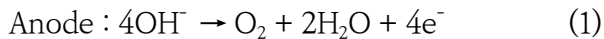
*Corresponding Author : Chiho Kim, Sung Mook Choi
Korea Institute of Materials Science
Tel: +82-55-280-3504 ; Fax: +82-55-280-3645
E-mail: chiho@kims.re.kr, akyzaky@kims.re.kr

지 소비량이 급증함에 따라 전 세계적으로 심각한 환경 문제가 발생하고 있으며, 이에 대응하기 위한 자연친화적인 신 재생 에너지의 필요성이 증가하고 있다. [1] 다양한 에너지원 중 수소는 기존의 천연가스 (50 MJ/kg)와 메탄 (55 MJ/kg)에 비해 높은 에너지 밀도 (140 MJ/kg)를 가지며, 연소 시 이산화탄소

(CO₂) 배출이 없어 효율적인 차세대 친환경 에너지 지원으로 간주된다. [2, 3] 그러나, 현재로서 전 세계 수소 생산량의 대부분은 경제적인 이유로 화석 연료의 기체 개질(gas reforming)을 통해 얻어지고 있어, [4] 수소를 실질적인 친환경적 에너지원으로 생산하기 위한 물 전기분해 관련 연구가 큰 주목을 받고 있다. 물 전기분해, 즉 수전해 (water electrolysis)는 물 (H₂O)을 전기 분해하여 순수한 수소 (H₂)를 생산하는 방식으로, 물 분해 과정에서 이산화 탄소 배출없이 친환경적으로 99.999% 이상의 고순도 수소를 대량 생산할 수 있는 장점이 있지만, 낮은 수소 발생 효율 및 높은 시스템 유지보수 비용 등은 수전해 분야의 성공적인 시장 진입을 위해 해결해야 하는 과제로 남아 있다. [5]

수전해 반응은 아래 식(1-3)과 같이, 두 개의 반쪽 반응인 수소 발생 반응 (hydrogen evolution reaction, HER)과 산소 발생 반응 (oxygen evolution reaction, OER)으로 구성된다. 음극 (cathode)에서는 환원 반응에 의해 수소가 발생하고, 양극 (anode)에서는 산화 반응에 의해 산소가 발생하며 이론적으로 1.23 V_{RHE} (vs RHE, Reversible hydrogen electrode)의 작동전압이 요구된다.

Alkaline 전해질에서,



하지만, 실제 시스템에서는 여러 내부 저항 요소로 인해 물 전기분해를 위한 추가 전압(과전압, overpotential)이 필요하며, [6] 특히 OER 반응에서 발생하는 과전압이 가장 큰 비중을 차지하므로 수전해 촉매에 대한 연구는 주로 OER의 과전압을 낮추기 위한 연구에 많이 집중되어 있다. 현재 귀금속 (Ir, Ru, Pt 등) 계열의 촉매가 산소 및 수소 발생 반응에서 활성이 가장 우수한 촉매로 보고되지만, [7, 8] 귀금속 촉매의 높은 가격 및 희소성으로 인해 산업화를 위한 적용 측면에서 한계에 직면하였다. 따라서, 실용적인 수전해를 위해서는 저렴하면서도 고활성 및 고내구성의 특성을 가지는 비귀금속 촉매의 개발이 요구된다.

최근에 제안된 음이온 교환막 수전해 (Anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE) 시스템은 기존의 알칼라인 수전해

(Alkaline water electrolysis, AWE)와 양이온 교환막 수전해 (Proton exchange membrane water electrolysis, PEMWE) 두 시스템의 장점을 결합한 차세대 수전해 시스템으로, 알칼라인 환경에서 작동이 가능하기에 저가의 비귀금속 계열 촉매의 사용과 고순도 및 고압 수소 생산의 장점을 갖추어 귀금속 계열의 촉매를 대체할 수 있는 유망한 솔루션으로 주목받고 있다. [9, 10] 이에 AEMWE 시스템 원천 기술에 개발에 대한 수요의 급증과 함께 저렴한 비귀금속 계열의 촉매 개발이 집중적으로 연구되고 있으며, 전이금속 (Ni, Co, Fe, Cu 등) 계열의 화합물 (산화물, 수산화물, 질화물, 인화물, 황화물 등)이 우수한 촉매 성능을 보여주고 있다. [11-14] 특히 코발트 기반 산화물은 안정한 스피넬 구조로 인해 촉매 활성과 내구성이 우수한 OER 촉매로 간주된다. [15, 16] 하지만, 이러한 물질에 대한 대부분의 연구는 촉매 단위의 합성과 소재 단위의 특성평가에 국한되어 있거나 반쪽셀 (Half-cell)에 중점이 맞춰져 있다. 우수한 성능의 촉매일지라도 전극 표면의 불균일성 및 촉매 탈리의 문제는 전체 시스템의 성능 및 내구성 감소로 이어지므로, 촉매-시스템 연계 기술을 위한 전극 단위의 연구 개발이 필요하다.

본 연구에서는 고효율 AEMWE 시스템을 위한 고균일·고점착 전극 개발을 위해 핫프레싱 (Hot-pressing) 방법을 이용하여 코발트 산화물 산소 발생 전극을 제조하였다. 기판 위에 수산화물 촉매층을 형성한 후 온도와 압력을 동시에 가하여 산화물 촉매층을 합성하고 공정 조건을 최적화하였다. 또한 합성된 전극에 대해 구조적, 물리화학적 및 전기화학적 특성을 분석하고 실제 시스템에 적용하여 AEMWE 단위셀의 성능을 평가하였다.

2. 실험 방법

AEMWE 단위셀에 적용하기 위한 코발트 산화물 (Co₃O₄, 이하 CO) 전극은 침전법(precipitation)을 통해 코발트 수산화물 (Co(OH)₂) 촉매를 합성하고, 핫프레싱을 통해 CO 전극을 제조하는 두 단계 공정으로 제조되었다.

2.1 Co(OH)₂ 촉매의 제조

Co(OH)₂는 0.1 M Co(NO₃)₂ · 6H₂O를 증류수 (Mili-Q, Merck)에 용해시킨 후 Syringe pump를 통해 Ammonia solution (NH₄OH)을 50

ml min⁻¹의 일정한 속도로 주입하면서 혼합 용액의 pH를 9.5로 조절하여 합성하였다. 합성된 Co(OH)₂의 안정화를 위해 4시간 동안 교반하고, 불순물 제거를 위해 증류수를 이용하여 원심분리를 통해 3회 세척하였다. 세척 이후 -80 °C에서 72시간동안 동결 건조하여 Co(OH)₂ 분말을 얻었다. 얻어진 Co(OH)₂ 분말은 플랜터리 믹서 (Thinky mixer, ARV-310LED)를 사용하여 증류수 및 고분자 바인더 polytetrafluoroethylene (PTFE, 60 wt% dispersion in H₂O)과 혼합하여 CO/NF 전극 제조를 위한 Co(OH)₂ 슬러리를 제조하였다. 비교를 위한 CO 촉매는 얻어진 Co(OH)₂ 분말을 400 °C의 공기 중에서 4시간동안 열처리(Annealing)하여 CO 촉매를 합성하고, Co(OH)₂와 동일한 방법으로 CO 슬러리를 제조하였다.

2.2 Co₃O₄/NF 전극의 제조

CO/NF 전극은 제조된 슬러리를 데칼 전사법으로 PI 필름 위에 균일하게 코팅하여 기판 위에 적층한 뒤 핫프레싱 공정을 통해 Co(OH)₂를 산화 열처리 및 이형 전사하여 제조하였다. 기판은 다공성 니켈 기판인 니켈폼(Ni foam, NF)을 사용하였으며, 핫프레싱 공정에서의 온도와 시간을 각각 200°C 및 30분으로 고정하고, 압력을 공정 변수로 설정하여 70, 100 및 130 kgf cm⁻²의 각각 다른 조건으로 핫프레싱된 전극을 제조하였다. Co(OH)₂를 통해 제조된 전극은 압력 조건별로 CO/NF_OH_x (x = 70, 100, 130)으로 명명하고, CO를 통해 제조된 전극은 CO/NF_O₁₃₀으로 명명하였다.

2.3 전극 특성 분석 및 AEMWE 단위셀 성능 평가

다양한 압력 조건으로 제조된 CO/NF 전극의 형상은 주사전자현미경 (Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, JSM-7900F, JEOL) 이용하여 확인하였고, 결정 구조는 X-선 회절법 (X-ray diffractometer, XRD, D/MAX 2500, Rigaku)을 통해 분석하였다. 전극 표면 촉매층에 형성된 기공의 분석은 수은압입법 (Mercury Intrusion Porosimetry, Autopore V 9620, Micromeritics)을 사용하여 분석하고, 전극 표면의 접촉각 (Contact angle)은 접촉각 측정기 (Contact Angle, Phoenix, Surface Electro

Optics)를 통해 측정하였다. 제조된 전극의 OER에 대한 전기화학적 특성은 3-전극 반쪽셀을 구성하여 potentiostat (VMP-3; BioLogic Science Instruments)을 사용하여 분석하였다. 구성된 3 전극 반쪽셀은 기준 전극으로 Hg/HgO (1M KOH)을, 상대 전극으로 Graphite rod를 사용하였고 개발된 전극을 작업 전극으로 사용하였다. 모든 3 전극 반쪽셀의 전위값 (V)은 가역 수소 전극 (Reversible hydrogen electrode, RHE)에 대해 변환하였다. 전극의 활성 평가는 순환 전압-전류법(Cyclic Voltammetry, CV)과 선형 주사 전압-전류법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)를 통해 1.2 V에서 1.8 V 전압 범위로 수행하였고, 1M KOH 전해질에서 1 mV s⁻¹ 주사속도로 iR 보정없이 측정하였다.

개발된 전극의 AEMWE 시스템 적용 및 성능 평가를 위하여 anode, cathode, 음이온 교환막 (AEM) 및 기체확산층으로 구성된 AEMWE 단위셀을 체결하였다. CO/NF_OH₁₃₀ 전극을 anode에 적용하고 cathode에는 상용 Pt/C (loading mass = 1 mg_{Pt} cm⁻²)를 사용하였다. 체결된 AEMWE 단위셀의 평가는 1.4에서 2.0 V_{cell} 전압 범위에서 고정된 50 °C 온도의 0.2 M KOH 전해질을 이용하여 LSV를 측정하여 수행하였고, 500 mA cm⁻²의 정전류밀도에서 시간전위차법 (chronopotentiometry)을 통해 100시간 동안 단위셀의 내구성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Co(OH)₂와 CO를 통해 제조된 CO/NF 전극의 균일성을 SEM을 통해 관찰한 결과이다. 제조된 전극들은 모두 표면에 평균 직경이 약 10-20 nm인 나노입자들을 형성하였으며, Co(OH)₂를 통해 제조된 전극의 표면(Fig. 1a-c)이 CO를 통해 제조된 전극의 표면(Fig. 1d)에 비해 물리적 균열이 상대적으로 적게 발생한 것으로 관찰된다. 전극 제조 후 발생하는 표면의 균열은 촉매 입자의 치밀도 및 촉매-전극 간의 결합력과 연관이 있으며, 치밀도와 결합력이 높을수록 균일한 표면을 형성하여 전기화학 반응에서 촉매의 탈리를 방지하고 우수한 내구성을 나타낸다. 압력 조건의 변화에 따른 전극 표면의 변화는 압력의 크기가 70 kgf cm⁻²에서 100 및 130 kgf cm⁻²으로 커질수록 균열이 적게 발생하는 것을 확인할 수 있으며, 130 kg cm⁻² 압력으로 제조된 CO/

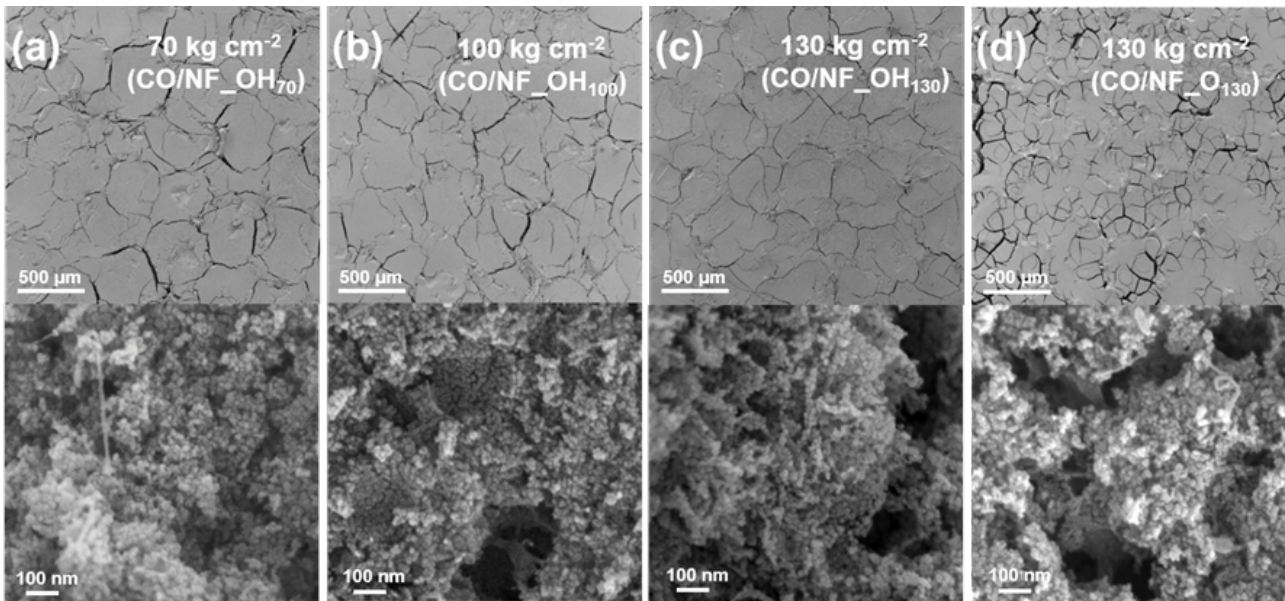


Fig. 1. Low and high magnification SEM images of CO/NF electrodes fabricated under different hot-pressing pressure conditions. (a) CO/NF_OH₇₀, (b) CO/NF_OH₁₀₀, (c) CO/NF_OH₁₃₀, (d) CO/NF_O₁₃₀.

NF_OH₁₃₀이 가장 균일한 전극 표면을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

압력 조건 변화에 따른 CO/NF 전극의 표면 변화를 알아보기 위해 SEM을 통한 촉매층과 전극간의 단면 (cross section) 관찰 및 접촉각 (contact angle) 측정을 수행하고, 이를 Fig. 2에 나타내었다. Co(OH)₂를 통해 제조된 전극은 압력이 증가할수록 촉매층의 두께가 감소하였고 (Fig. 2a-c), 압력이 증가할수록 접촉각의 크기는 증가하는 것을 알 수 있다 (Fig. 2e-g). 압력이 증가할수록 촉매층의 두께가 점차적으로 감소하는 것은 압력 증가에 따른 입자 및 입자-전극간 치밀화 (Densification)가 이루어져 전극내 기공이 감소하였기 때문이다. 이러한 근거는 접촉각의 측정으로 인해 뚜렷하게 관찰할 수 있는데, 압력이 증가할수록 전극내 기공이 감소하고 전극 치밀도가 향상되어 접촉각이 증가하는 것을 확인할 수 있다. CO/NF_OH₁₃₀과 CO/NF_O₁₃₀의 측정된 촉매층

의 두께는 각각 248.2 및 233.8 μm로 동일한 압력에서 전극이 제조되었음에도 불구하고 촉매층의 두께와 접촉각의 차이가 관찰되었다. CO/NF_OH₁₃₀가 더 얇은 촉매층과 더 높은 접촉각을 보였으며 이는 코발트 수산화물이 코발트 산화물 상태보다 더 강한 친수성 (surface hydrophilicity)을 가지기 때문에 접촉 면적이 증가하여 더 치밀한 전극 표면을 형성한 것으로 판단된다. [17]

Fig. 3은 압력 변화의 따른 전극 표면의 기공 형성에 대한 영향을 확인하기 위해 수은압입법을 통해 기공 크기 및 분포도를 도출한 결과이다. Co(OH)₂를 통해 제조된 CO/NF_OH_x (x = 70, 100, 130)은 주로 평균 직경이 약 0-25 nm인 기공이 형성되었고, 반면, CO를 통해 제조된 전극은 평균 직경이 약 25-50 nm인 기공이 주로 형성되었다(Fig. 3a). 이 차이는 CO를 통해 제조된 전극의 경우에는 기공 형성과정에서 용매 H₂O의 증발만이 관여하지만, Co(OH)₂를 통해 제조된 전극의

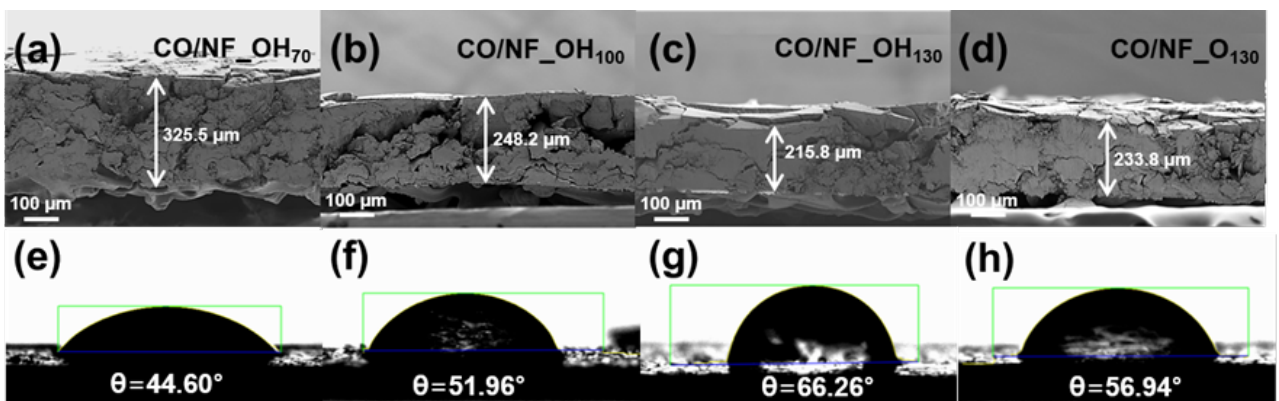


Fig 2. SEM (cross section) and contact angles images of CO/NF electrodes fabricated under different hot-pressing pressure conditions. (a, e) CO/NF_OH₇₀, (b, f) CO/NF_OH₁₀₀, (c, g) CO/NF_OH₁₃₀, and (d, h) CO/NF_O₁₃₀.

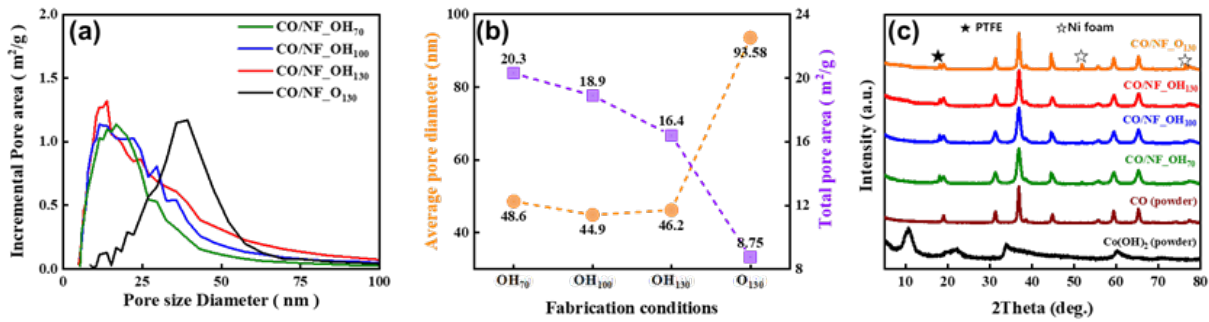


Fig 3. (a) Mercury intrusion porosimetry analysis of fabricated electrodes for different hot-pressing pressure conditions, (b) Average pore diameter and total pore area, and (c) XRD patterns of CO/NF_OH_x (x = 70, 100, 130), and CO/NF_O₁₃₀.

경우에는 Co(OH)₂ 건조 과정에서 발생한 H₂O와 열압축으로 인한 상 변화 과정 중 발생한 O₂, NO_x와 같은 기체종의 관여로 기인된 기공 형성 과정 차이로 인한 결과로 판단된다. 압력이 증가함에 따라 형성된 기공의 평균 직경은 큰 변화가 없었으나, 형성된 기공의 면적은 감소하는 경향을 보였다 (Fig. 3b). 이러한 결과는 기공 크기가 일정하며 유사한 기공 형성 매커니즘을 나타내지만, 압력이 증가함으로써 기판 및 촉매층이 조밀해져 촉매층 부피가 줄어들어 따라 유효한 기공 수도 감소한다는 것을 시사한다. 특히 CO/NF_O₁₃₀의 경우, 기공 직경이 증가하고 면적이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 용매 증발이 기공형성에 관여하여 상대적으로 적은 기공이 형성되었다는 것을 나타낸다. 압력 변화에 따른 촉매층 형성의 영향을 확인하기 위해 XRD 분석을 실시한 결과, Co(OH)₂를 통해 제조된 전극의 경우, 주로 Co₃O₄의 회절 패턴을 보여주었으며, 일부 Ni 기판의 회절 패턴이 관찰되었지만 Co(OH)₂의 회절 패턴은 관찰되지 않았으며 모두 산화되었음을 알 수 있다 (Fig. 3c). 압력에 관계없이 회절 각도가 일정하게 유지되었으며, 이는 압력이 핫프레싱 중에 형성된 Co₃O₄ 입자의 성장에 영향을 미치지 않았음을 나타낸다. CO/NF_O₁₃₀의 경우, 2θ ≈ 44° 및 52°에서 기판의 뚜렷한 Ni 금속 결정면이 관찰되었는데, 이는 CO를 통해 제조된 전극에서 Co(OH)₂를 통해 제조된 전극보다 표면이 불균일하며 많은 균열이 형성되어 Ni 기판이 노출된 결과로 확인된다.

CO/NF_OH_x (x = 70, 100, 130) 및 CO/NF_O₁₃₀의 전기화학적 특성을 확인하기 위해 3 전극 반쪽셀을 구성하여 평가하였다 (Fig. 4). 전극의 활성은 Fig. 4a에 측정된 LSV를 통해 분석하였다. LSV 곡선의 1.45–1.5 V의 범위에서 관찰된 피크는 코발트의 산화반응에서 발생한 것이

며 [18] 코발트의 산화반응이 종료된 후 산소 발생 반응이 시작되면서 전류밀도가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 전류밀도 50 mA cm⁻²에서 측정된 과전압은 모든 전극에서 약 380 mV로 유사한 초기 촉매 활성을 보여주지만, 인가 전류가 증가할수록 CO/NF_OH₁₃₀가 가장 높은 활성을 보이는 것을 알 수 있다. 또한 Co(OH)₂를 통해 제조된 CO/NF_OH₁₃₀은 CO를 통해 제조된 CO/NF_O₁₃₀보다 우수한 활성을 보이는데, 이는 Co(OH)₂에서 제조된 전극의 다공성 구조로 인해 물질전달 저항이 감소하여 고전압 영역에서 성능이 향상되었음을 확인할 수 있다. Fig. 4b, c는 타펠 기울기 (Tafel slope)와 전기이중층 capacitance (Double layer capacitance, C_{dl})의 분석 결과를 나타낸다. 타펠 기울기는 기울기가 낮을수록 빠른 산소 발생 반응 속도를 의미하며, 전기이중층 capacitance가 크면 전기화학적 활성 표면적이 크다는 것을 나타낸다. CO/NF_OH₁₃₀은 모든 전극 중에서 가장 낮은 타펠 기울기와 큰 전기화학적 활성 표면적을 가지는 것으로 확인되었다. Fig. 4a의 결과와 마찬가지로, 압력이 증가함에 따라 기판과 촉매층 사이의 표면 접촉이 향상되고 촉매층 밀도가 증가함으로써 전하 전달 경로 (electron pathway)가 단축되어 기판 위 촉매에 가해지는 저항이 감소하고 활성점이 증가하여 우수한 성능을 보이는 것으로 판단된다 [19]. CO/NF_OH₁₃₀은 CO/NF_O₁₃₀보다 더 낮은 타펠 기울기와 더 큰 전기화학적 활성표면적을 가지는데, 이는 Co(OH)₂ 기반으로 제조된 CO/NF_OH₁₃₀의 코발트 촉매 입자의 사이즈가 더 작고, 촉매층이 치밀하여 나타난 결과이다. 가장 우수한 촉매 활성을 보인 CO/NF_OH₁₃₀ 전극의 장기내구성 분석을 진행한 결과, 200 mA cm⁻²의 전류밀도에서 1.9 V를 유지하며 100시간동안 1 mV kh⁻¹의 낮은 열화율의 우수한 내구성을 나타냈다 (Fig. 4d).

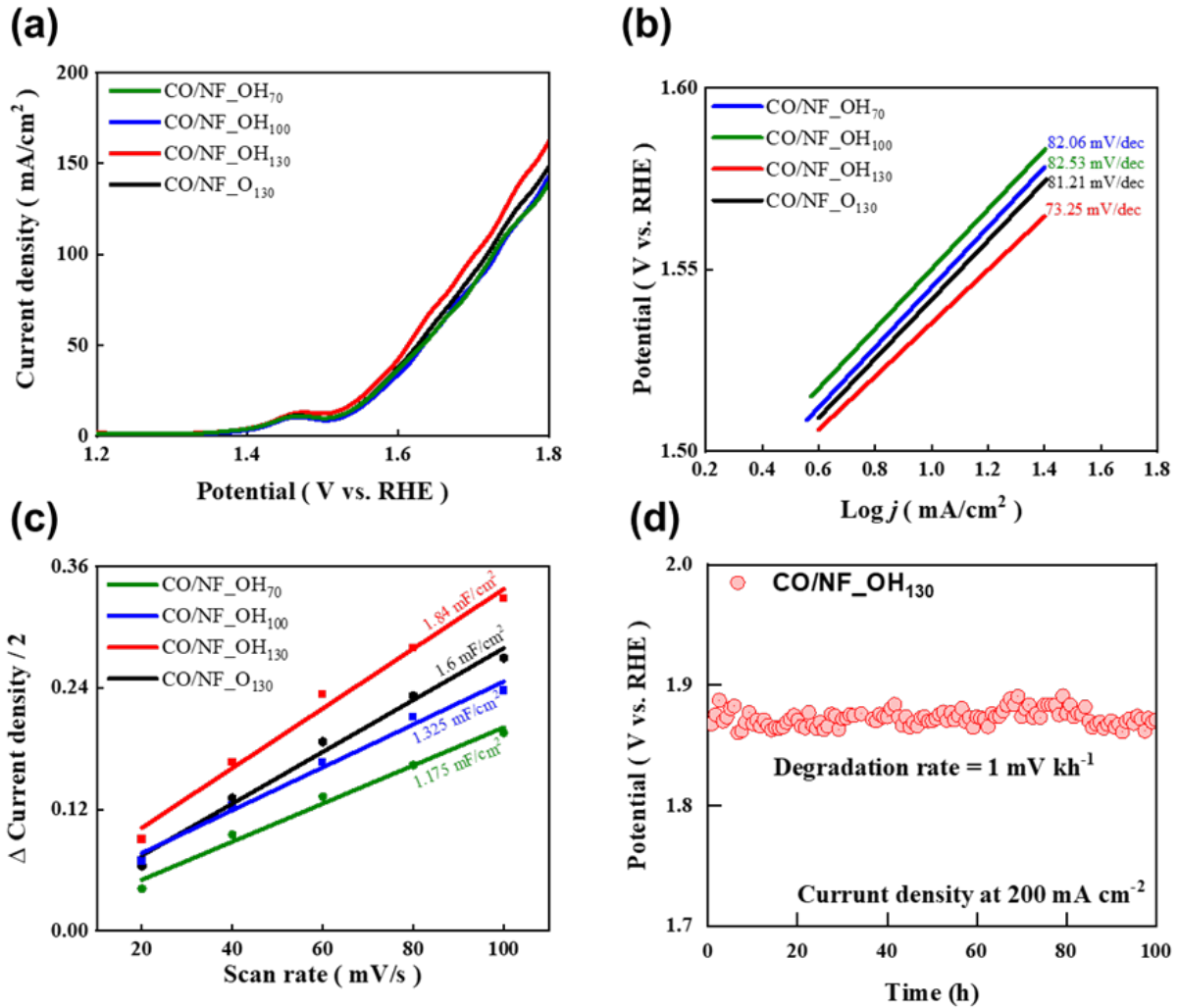


Fig. 4. OER performance in half-cell. (a) Polarization curves, (b) Tafel plots, (c) double layer capacitance, and (d) Durability test at 200 mA cm^{-2} for 100 h for CO/NF_OH_x ($x=70, 100, 130$), and CO/NF_O₁₃₀.

CO/NF_OH₁₃₀ 전극을 AEMWE 시스템에 적용하고 성능을 평가하기 위해 anode, cathode, 음이온 교환막 (PiperION, A20) 및 기체확산층 (PTL)으로 구성된 AEMWE 단위셀을 체결하였다. AEMWE 단위셀은 CO/NF_OH₁₃₀를 anode로 사용하고, cathode에는 상용 Pt/C (loading mass = 1 mgpt cm^{-2})를

사용하였다. 체결된 단위셀은 1.4–2.0 Vcell 전압 범위에서 고정된 50°C 온도와 0.2 M KOH 전해질을 사용하여 LSV 측정을 통해 성능을 평가하였다 (Fig. 5a). CO/NF_OH₁₃₀를 anode로 사용한 AEMWE 단위셀은 1.85 Vcell에서 1.53 A cm^{-2} 의 전류밀도를 나타내며, 2 Vcell의 고전압 영역에서는 3 A cm^{-2} 에

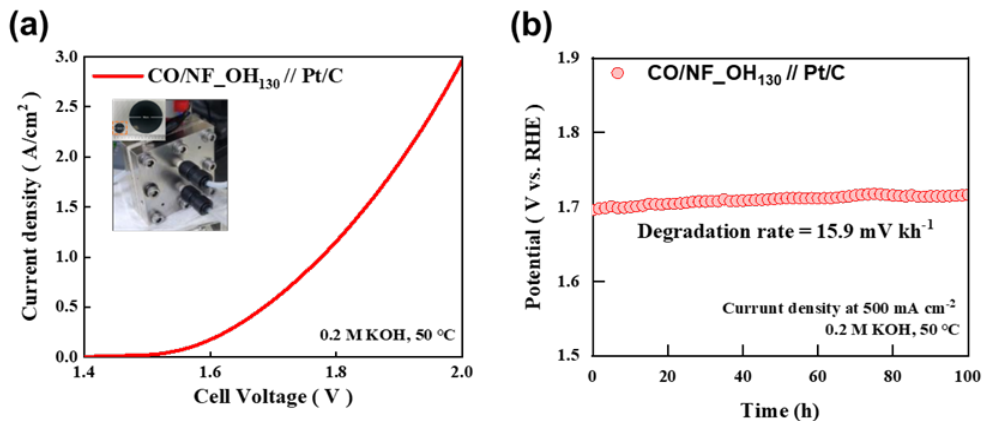


Fig. 5. Performance of AEMWE single cell with an anode of CO/NF_OH₁₃₀ and Pt/C cathode electrode. (a) The polarization curve in 0.2 M KOH at 50°C . (b) Durability test at 0.5 A cm^{-2} for 100 h in 0.2 M KOH at 50°C .

도달하여 우수한 단위셀 성능을 보였다. 이는 다양한 압력 조건에서 최적화된 CO/NF_OH₁₃₀를 안정적으로 AEMWE 시스템에 적용할 수 있음을 확인할 수 있다. CO/NF_OH₁₃₀을 사용한 단위셀의 내구성 평가는 동일한 전해질 및 온도 조건에서 500 mA cm⁻²의 일정한 전류밀도에서 전압 변화를 측정하며 확인하였다 (Fig. 4b). 내구성 평가는 100시간동안 진행되었으며 연속 구동 후 100시간이 경과한 후, 초기 성능 대비 0.016 Vcell의 상승을 나타냈다. 이를 통해 열화율은 15.9 mV kh⁻¹로 계산되며, 100시간의 연속 구동 후에도 초기 성능의 99.0%를 유지하는 우수한 내구성을 나타냈다. 이러한 결과는 CO/NF_OH₁₃₀ 전극이 AEMWE 시스템에서 안정적으로 사용될 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 고내구·고성능 비귀금속 기반의 산소 발생용 전극 개발하기 위해 침전법과 핫프레싱 공정을 통해 코발트 산화물 전극을 제조하고, 전극 제조를 위한 촉매 물질 및 압력 조건의 변화에 따른 전극 특성을 평가하였다. Co(OH)₂를 통해 제조된 전극은 CO를 통해 제조된 전극보다 더 작은 입자크기, 높은 촉매층 밀도, 향상된 기공구조로 인해 표면에 균일한 촉매층을 형성하는 것을 확인하였다. 압력이 증가할수록 촉매 입자 및 촉매-전극간 치밀화를 통해 균일한 전극 표면 형성에 유리하였으며, 이로 인해 최적화된 CO/NF_OH₁₃₀ 전극이 가장 우수한 활성과 내구성을 나타냈다. CO/NF_OH₁₃₀ 전극을 anode로 사용한 AEMWE 단위셀은 1.85 Vcell에서 1.53 A cm⁻²의 전류밀도에 도달하였고, 500 mA cm⁻²의 정전류밀도에서 100시간동안 측정된 연속구동 내구성 평가에서 15.9 mV kh⁻¹의 낮은 열화율을 나타내며 우수한 내구성을 보여줬다.

Acknowledgment

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

References

[1] E. Haghi, K. Raahemifar, M. Fowler, Investigating the effect of renewable

energy incentives and hydrogen storage on advantages of stakeholders in a microgrid, *Energy Policy*, 113 (2018) 206-222.

- [2] Y. Zhou, R. Li, Z. Lv, J. Liu, H. Zhou, C. Xu, Green hydrogen: A promising way to the carbon-free society, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, (2022) 2-13.
- [3] M. A. Khan, H. Zhao, W. Zou, Z. Chen, W. Cao, J. Fang, J. Xu, L. Zhang, J. Zhang, Recent progresses in electrocatalysts for water electrolysis, *Electrochemical Energy Reviews*, 1 (2018) 483-530.
- [4] G. Cipriani, V.D. Dio, F. Genduso, D.L. Cascia, R. Liga, R. Miceli, G.R. Galluzzo, Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 8482-8494.
- [5] Y. Zhou, R. Li, Z. Lv, J. Liu, H. Zhou, C. Xu, Green hydrogen: A promising way to the carbon-free society, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 43 (2022) 2-13.
- [6] J. Zhang, Q. Zhang, X. Feng, Support and interface effects in water-splitting electrocatalysts, *Advanced Materials*, 31 (2019) 1808167.
- [7] C. Li, J. B. Baek, Recent advances in noble metal (Pt, Ru, and Ir)-based electrocatalysts for efficient hydrogen evolution reaction, *American Chemical Society Omega*, 5 (2020) 31-40.
- [8] H. Sun, W. C. Jung, Recent advances in doped ruthenium oxides as high-efficiency electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (2021) 15506-15521.
- [9] P. Fortin, T. Khoze, X. Cao, S. Y. Martinsen, A. O. Barnett, S. Holdcroft, High-performance alkaline water electrolysis using Aemion™ anion exchange membranes, *Journal of Power Sources*, 451 (2020) 227814.

- [10] 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, *Applied Catalysis B: Environmental*, 292 (2021) 120170.
- [11] P. M. Bodhankar, P. B. Sarawade, G. Singh, A. Vinu, D. S. Dhawale, Recent advances in highly active nanostructured NiFe LDH catalyst for electrochemical water splitting, *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (2021) 3180–3208.
- [12] F. Wang, T. A. Shifa, X. Zhan, Y. Huang, K. Liu, Z. Cheng, C. Jiang, J. He, Recent advances in transition-metal dichalcogenide based nanomaterials for water splitting, *Nanoscale*, 7 (2015) 19764–19788.
- [13] G. Yuan, J. Bai, L. Zhang, X. Chen, L. Ren, The effect of P vacancies on the activity of cobalt phosphide nanorods as oxygen evolution electrocatalyst in alkali, *Applied Catalysis B: Environmental*, 284 (2021) 119693.
- [14] M. Wang, L. Zhang, Y. He, H. Zhu, Recent advances in transition-metal-sulfide-based bifunctional electrocatalysts for overall water splitting, *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (2021) 5320–5363.
- [15] T.Y. Wei, C.H. Chen, H.C. Chien, S.Y. Lu, C.H. Hu, A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process, *Advanced materials*, 22 (2010) 347–351.
- [16] Y. S. Park, J. Jeong, Y. Noh, M. J. Jang, J. Lee, K. H. Lim, D.C. M. H. Seo, W.B. Kim, J. Yang, S. M. Choi, Commercial anion exchange membrane water electrolyzer stack through non-precious metal electrocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 292 (2021) 120170.
- [17] F. Tang, W. Cheng, Y. Huang, H. Su, T. Yao, Q. Liu, S. Wei, Strong surface hydrophilicity in Co-based electrocatalysts for water oxidation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 26867–26873.
- [18] W. Xu, K. Scott, $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x < 1$) nanoparticles for oxygen evolution in high performance alkaline exchange membrane water electrolyzers, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 12344.
- [19] R. A. Krivina, G. A. Lindquist, S. R. Beaudoin, T. N. Stovall, W. L. Thompson, L. P. Twight, D. Marsh, J. Grzyb, K. Fabrizio, J. E. Hutchison, S. W. Boettcher, Anode Catalysts in Anion-Exchange-Membrane Electrolysis without Supporting Electrolyte: Conductivity, Dynamics, and Ionomer Degradation, *Advanced Materials*, 34 (2022) 2203033.