(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0043607
(43) 공개일자 2023년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/075 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/03 (2021.01) *C25B 11/061* (2021.01)
C25B 9/23 (2021.01)
(52) CPC특허분류
C25B 11/075 (2021.01)
C25B 1/04 (2022.01)
(21) 출원번호 10-2021-0126702
(22) 출원일자 2021년09월24일
심사청구일자 2022년08월23일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
최승목
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 259
박유세
부산광역시 사상구 대동로64번길 25
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

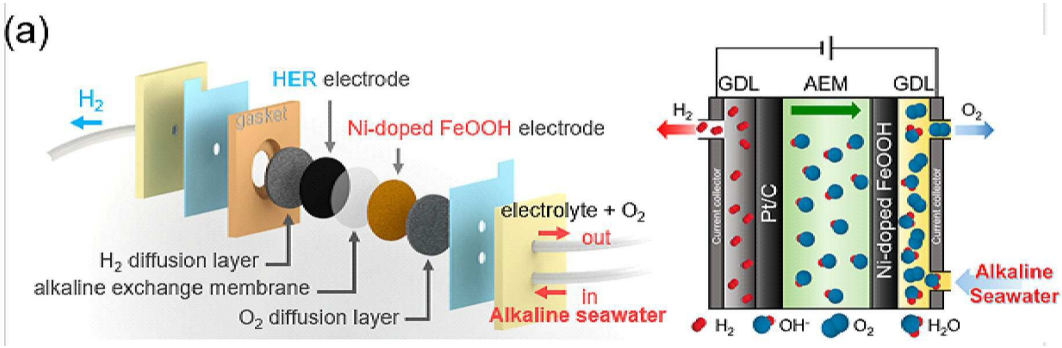
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **음이온 교환막을 포함하는 수전해 시스템**

(57) 요 약

본 발명은 음이온 교환막을 포함하는 수전해 시스템을 제공한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C25B 11/03 (2013.01)
C25B 11/061 (2022.01)
C25B 9/23 (2022.01)

(72) 발명자
양주찬
경상남도 창원시 성산구 원이대로 449
이주영
경상남도 창원시 성산구 상남로 75
이지훈
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 233 창원감계 힐스테이트4차
정재훈
경상남도 창원시 성산구 상남로 35
권채연
경상북도 울진군 죽변면 죽변북로 87
김글한
경상남도 창원시 성산구 상남로 75
정재엽
경상남도 창원시 성산구 상남로 37

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1395070832
과제번호 PJ016253012021
부처명 농촌진흥청
과제관리(전문)기관명 농촌진흥청
연구사업명 그린수소기반 농업시설 에너지 공급시스템 개발및실증(R&D)
연구과제명 재생에너지 연계 폐양액 이용 수전해 수소 생산 기술 연구(1주관)
기 여 율 3/10
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2021.04.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415171727
과제번호 N0002598
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 소재부품산업기술개발기반구축(R&D)
연구과제명 금속소재 가상공학 플랫폼 구축사업
기 여 율 3/10
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2021.07.01 ~ 2022.03.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711139418
과제번호 PNK7550
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 한국재료연구원 운영비지원사업
연구과제명 그린수소 생산을 위한 AEM 수전해용 고내구 전극 및 평가 기술 개발(4/6)
기 여 율 4/10
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

니켈 폼(foam) 및 촉매층을 포함하는 애노드; 음이온교환막; 염소이온을 포함하는 염기성 용액인 전해액; 및 캐소드;를 포함하고,

상기 촉매층은 상기 니켈 폼의 표면 상에 위치하고, 입체 나노시트 구조를 가지고, Ni 도핑된 FeOOH를 포함하는 것인 수전해 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매층은 Fe 대 Ni를 1:0.1 내지 1:1의 원자비로 포함하는 것인 수전해 시스템.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 촉매층은 고타이트(goethite) 구조의 α-FeOOH를 포함하는 것인 수전해 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 수전해 시스템은, 상기 애노드의 상기 음이온교환막과 인접하지 않는 측; 및 상기 캐소드의 상기 음이온교환막과 인접하지 않는 측; 중 적어도 일 측에 다공성 수송층을 더 포함하는 것인 수전해 시스템.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 음이온교환막, 상기 애노드, 상기 캐소드 및 상기 다공성 수송층 중 1종 이상은 표면에 내식코팅층을 포함하는 것인 수전해 시스템.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 내식코팅층은 Ti, TiN, TaN, TiO_2, TaO_2, Au 및 Pt 중 1종 이상을 포함하는 것인 수전해 시스템.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전해액은 해수를 포함하는 것인 수전해 시스템.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전해액은 pH가 8 내지 14인 것인 수전해 시스템.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 캐소드는

Pt, Ru, Ni, Co, Fe 또는 Mn 금속;

Pt, Ru, Ni, Co, Fe 또는 Mn의 금속산화물;

Pt, Ru, Ni, Co, Fe 및 Mn 중 1종 이상을 포함하는 합금; 또는

Pt, Ru, Ni, Co, Fe 및 Mn 중 1종 이상을 포함하는 금속산화물; 을 포함하는 산소 발생 촉매를 포함하는 것인 수전해 시스템.

청구항 10

제1항에 있어서,

구동 전압은 1.3 V 내지 2.5 V인 것인 수전해 시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 음이온 교환막을 포함하는 수전해 시스템에 관한 것이다. 구체적으로, 고전압 구동시에도 염소 부산물이 생성되지 않는 음이온 교환막을 포함하는 수전해 시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 수소 에너지는 가장 깨끗한 에너지원 중 하나로 간주되며 물 전기 분해는 수소 에너지를 생성하는 매력적인 접근 방식이다. 활성도가 높은 수전해용 전기 촉매의 개발로 수소 에너지는 화석 연료를 대체하는 강력한 에너지원이 되었다.

[0004] 그러나 수소 에너지를 본격적으로 활용하기 위해서는 극복해야 할 심각한 장애물이 있는데, 이는 수전해시 필요한 자원인 물 공급의 문제이다. 일반적으로 수전해 기술을 통해 수소 에너지를 생산하기 위해서는 정수가 필요하다. 그러나 초순수가 전 세계적으로 수소 생산에 사용되면 심각한 물 분배 문제가 발생할 수 있어 현실적으로 모든 수전해에 정수를 사용하는 것은 어렵다.

[0005] 한편, 해수는 지구상에서 가장 풍부한 자원 중 하나이며 해수 전기 분해는 수소 에너지 생산과 해수 담수화를 위한 유망한 기술이다.

[0006] 그러나 이러한 해수를 널리 사용되고 있는 알칼라인 수전해에 적용하는 경우, 애노드와 캐소드가 부식되며, 해수 자체를 고농도 알칼라인 전해액으로 사용하기 위한 과도한 전처리 공정이 필요하고, 생성된 수소를 고압으로 충전할 수 없다는 문제점이 있다.

[0007] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 고분자 전해질막(PEM) 수전해 시스템에 해수를 적용하는 방안이 고려되었다. PEM 수전해 방식을 이용하는 경우, 고압 수소의 생산은 가능하지만, 낮은 전압에서 부반응인 염소 발생 반응이 활발하여 이로 인한 수전해 시스템의 구성요소인 전극, 촉매, 멤브레인 등의 전체 부속품들의 부식이 심화되어 내구성이 열등하며, 귀금속을 사용하게 되어 수소 생산 단가가 높아 비용적으로 바람직하지 않은 면이 있다.

[0008] 따라서, 보다 낮은 비용으로 해수를 전기분해하면서도 내구성이 우수하고 고압의 수소를 생산할 수 있는 기술이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 고전압 구동시에도 염소 부산물이 생성되지 않는 음이온 교환막을 포함하는 수전해 시스템을 제공하는 것이다.

[0011] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 측면에 따르면, 니켈 폼(foam) 및 촉매층을 포함하는 애노드; 음이온교환막; 염소이온을 포함하는 염기성 용액인 전해액; 및 캐소드;를 포함하고, 상기 촉매층은 상기 니켈 폼의 표면 상에 위치하고, 입체 나노시트 구조를 가지고, Ni 도핑된 FeOOH를 포함하는 것인 수전해 시스템이 제공된다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템은 높은 구동 전압으로 구동되더라도 염소 기체 부산물이 생성되지 않아 수전해 효율이 우수할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템은 내식성이 우수할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템은 장기 내구성이 우수할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템은 고압으로 수소를 생산할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템은 저가의 비귀금속 소재를 사용하여 비용 면에서 효율적일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템은 고순도의 수소를 생산할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템은 높은 전류밀도로 시스템이 구동될 수 있다.

[0022] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템의 개념도이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템의 개략도이다.

도 3은 니켈 폼(왼쪽) 및 제조예 1에서 제조한 전극의 표면 사진(오른쪽)이다.

도 4는 제조예 1에서 제조한 전극의 표면 SEM 이미지이다.

도 5는 제조예 1에서 제조한 전극의 XRD 패턴이다.

도 6은 제조예 1에서 제조한 전극의 표면 TEM 이미지 및 SAED 패턴이다.

도 7a 및 도 7b는 제조예 1에서 제조한 전극 표면의 TEM 이미지 및 Fe, Ni, O 원소의 맵핑 이미지이다.

도 8은 제조예 1에서 제조한 전극 표면의 EDS 스펙트럼이다.

도 9a, 도 9b 및 도 9c는 각각 제조예 1에서 제조한 전극의 촉매층의 Fe, Ni, O 원소의 XPS 스펙트럼이다.

도 10은 제조예 1 및 제조예 2에서 제조한 전극 표면에 탈이온수를 떨어뜨린 측면의 사진이다.

도 11a는 전해액 1 내지 3에 있어 제조예 1에서 제조한 전극의 분극 곡선이다.

도 11b는 전해액 1 내지 3에 있어 제조예 1에서 제조한 전극의 100 mA/cm^2의 전류밀도에서의 과전위를 85% iR 보정 및 보정 없는 경우를 비교한 그래프이다.

도 12는 전해액 1 내지 3 에 있어 제조예 1에서 제조한 전극의 저항 및 전도도이다.

도 13은 전해액 3을 사용한 3전극 시스템에서 제조예 1 및 제조예 2에서 제조한 전극의 분극 곡선이다.

도 14는 도 11a의 85% iR 보정된 분극 곡선으로부터 계산한 타펠 기울기를 나타내었다.

도 15는 제조예 1에서 제조한 전극의 전해액 1내지 3에서의 정전용량을 나타내었다.

도 16은 제조예 1에서 제조한 전극의 전해액 1 내지 3에서의 정전류 하에서의 과전위를 시간에 대하여 나타낸 그래프이다.

도 17은 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 참고예 1의 수전해 시스템의 분극 곡선이다.

도 18a 및 도 18b는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 참고예 1의 수전해 시스템에 대하여, 1.7 V_{cell} 에서의 전류밀도와, 500 mA/cm^2 에서의 에너지 효율을 나타낸 그래프이다.

도 19는 실시예 1 및 비교예 1의 수전해 시스템에 대하여, 100 mA/cm^2 또는 500 mA/cm^2 에서의 과전압의 디콘볼루션 그래프이다.

도 20은 실시예 1, 실시예 2 및 참고예 1의 수전해 시스템의 EIS 그래프 및 HFR 그래프이다.

도 21 및 도 22에는 실시예 1 및 참고예 1의 수전해 시스템의 정전류 하에서의 과전위를 시간에 대하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.

[0028] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0029] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 니켈 폼(foam) 및 촉매층을 포함하는 애노드; 음이온교환막; 염소이온을 포함하는 염기성 용액인 전해액; 및 캐소드;를 포함하고, 상기 촉매층은 상기 니켈 폼의 표면 상에 위치하고, 입체 나노시트 구조를 가지고, Ni 도핑된 FeOOH를 포함하는 것인 수전해 시스템이 제공된다.

[0030] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템은 높은 구동 전압으로 구동되더라도 염소 기체 부산물이 생성되지 않아 수전해 효율이 우수할 수 있고, 담수 또는 정수의 수전해 시와 비교할 때 효율 저하가 적을 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템은 내식성이 우수할 수 있으며, 장기 내구성이 우수할 수 있다.

[0033] (1) 애노드

[0034] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템은 니켈 폼(foam) 및 촉매층을 포함하는 애노드를 포함한다. 애노드에서는 수전해에 의해 산소가 발생될 수 있고, 다음의 산소 발생 반응이 진행된다.

[0035] $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$; $E^0 = 1.23$ VRHE

[0036] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 애노드는 니켈 폼을 포함하고, 상기 니켈 폼은 애노드의 지지체 역할을 할 수 있다. 니켈 폼은 다공성인 금속 지지체로서, 표면적이 넓고 전기전도성이 우수하여 전극으로서 적합할 수 있다.

[0037] 또한, 상기 애노드는 니켈 폼의 표면 상에 위치하는 촉매층을 포함한다. 상기 "표면 상에"는, 니켈 폼의 외부 표면 및/또는 니켈 폼의 내부에 위치하는 폼의 표면 상에 위치하는 것을 의미한다. 즉, 니켈 폼에 있어 공기와 인접하는 면 상에 위치하는 것을 의미할 수 있다.

[0038] 상기 촉매층은 산소 발생 반응을 위한 촉매를 포함할 수 있고, Ni 도핑된 FeOOH를 포함할 수 있다. FeOOH에 도핑된 Ni은 상기 니켈 폼으로부터 유래한 것일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매층은 입체 나노시트 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 촉매층은 니켈 폼의 표면 상에서 직접 성장한 입체 나노시트 구조일 수 있으며, 그 분포가 균일할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매층은 Fe 대 Ni를 1:0.1 내지 1:1의 원자비로 포함하는 것일 수 있다. 상기 범위 내의 원자비로 Fe 및 Ni을 포함하는 경우, 촉매층의 산소 발생 반응에의 촉매 활성이 우수하여 수전해 시스템의 수전해 효율이 향상될 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매층은 고타이트(goethite) 구조의 α-FeOOH를 포함하는 것일 수 있다.

[0042] FeOOH는 산화수산화철로서, 그 결정 구조가 달라질 수 있고, 결정 구조에 따라 α-FeOOH(침철석), β-FeOOH(아카저나이트), γ-FeOOH(레피도크로사이트), δ-FeOOH(페록시하이트) 중 어느 하나의 구조를 가질 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 촉매층에 포함된 FeOOH는 고타이트(goethite) 구조의 α-FeOOH일 수 있고, 어두운 오렌지 색상을 띠는 고유한 특성이 있는 바 상기 애노드는 어두운 오렌지 색상을 띨 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 애노드는, 니켈 폼 표면의 산화물을 제거하는 단계; 수계 용매 및 Fe 전구체를 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 니켈 폼을 상기 전구체 용액에 침지하는 단계; FeOOH가 생성될 수 있도록 교반하는 단계; 및 세척하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조될 수 있으며, 구체적인 내용은 다음과 같다.

[0045] 우선, 니켈 폼 표면에 자연적으로 형성되어 있는 산화물을 제거할 수 있다. 공기 중의 산소와 니켈 폼의 니켈이 반응하여 산화 니켈을 포함하는 막이 형성되어 있는 것이 일반적이므로, 수전해 시스템의 애노드로 사용할 수 있기 위해서는 이러한 막을 제거하는 것이 바람직하다.

[0046] 상기 산화물을 제거하는 단계는 강산 용액 또는 강염기 용액에 니켈 폼을 침지함으로써 에칭하여 수행될 수 있다. 상기 강산 또는 강염기는 특별히 제한되지 않으며, 염산, 황산, 질산, 왕수, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등을 사용할 수 있고, 니켈 폼을 침지한 후 약 20분 내지 60 분간 그대로 두어 니켈 폼 표면의 산화물을 제거할 수 있다.

[0047] 그 다음, 수계 용매 및 Fe 전구체를 포함하는 전구체 용액을 제조할 수 있다. 상기 수계 용매로는 물이 사용될 수 있고, Fe 전구체로는 질산철, 시트르산철, 아세트산철, 아세트산철 사수화물, 아세틸아세톤산철, 아크릴산철, 염화철, 디에틸디티오카밤산철, 디메틸디티오카밤산철, 불화철, 불화철 사수화물, 헥사플루오로아세틸아세톤산철, 메타크릴산철, 질산철 구수화물, 질산철, 트리플루오로메탄설폰산철, 테트라플루오로보론산철 육수화물, 과염소산철 육수화물, 황산철 및 황산철 육수화물 중 1종 이상이 사용될 수 있다. 상기 전구체 용액은 Fe 전구체를 0.01 M 내지 1 M의 농도로 포함할 수 있다.

[0048] 다음으로, 준비된 전구체 용액에 상기 니켈 폼을 침지할 수 있다. 상기 전구체 용액에 니켈 폼을 침지한 다음, FeOOH가 생성될 수 있도록 교반할 수 있다. 상기 교반하는 단계는 약 5 시간 내지 40 시간동안 수행될 수 있고, 실온 조건에서 수행될 수 있다. 상기 교반하는 단계를 수행하는 동안 니켈 폼의 표면 상에는 FeOOH를 포함하는 촉매층이 형성될 수 있고, 촉매층에 포함된 FeOOH에는 니켈 폼으로부터 유래한 니켈(Ni)이 도핑될 수 있다.

[0049] 다음으로 촉매층이 형성된 니켈 폼을 꺼내어 세척함으로써 애노드를 제조할 수 있다. 상기 세척은 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 용매를 사용하여 수 차례 수행될 수 있으며, 구체적으로는 탈이온수 및 에탄올로 3 회 내지 8 회 세척될 수 있다.

[0050] 또한, 세척한 후 애노드 표면에 잔류하는 용매를 건조하는 단계를 더 수행할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 애노드는 표면에 내식코팅층을 포함할 수 있다. 전해액에 해수가 포함되는

경우, 다양한 종류의 고반응성 이온에 의한 부식을 방지하기 위해 내식코팅층을 포함하는 것일 수 있다. 상기 내식코팅층은 Ti, TiN, TaN, TiO_2, TaO_2, Au 및 Pt 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0053] (2)음이온교환막(Anion Exchange Membrane, AEM)

[0054] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템은 음이온교환막을 포함한다. 음이온교환막은 상기 애노드 및 캐소드를 물리적으로 분리하는 분리막으로서, 음이온을 선택적으로 투과시키는 특성을 가질 수 있다.

[0055] 상기 음이온교환막은 표면에 내식코팅층을 포함하는 것일 수 있다. 전해액에 해수가 포함되는 경우, 다양한 종류의 고반응성 이온에 의한 부식을 방지하기 위해 내식코팅층을 포함하는 것일 수 있다. 상기 내식코팅층은 Ti, TiN, TaN, TiO_2, TaO_2, Au 및 Pt 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0057] (3) 캐소드

[0058] 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템은 캐소드를 포함한다. 캐소드에서는 수전해에 의해 수소가 발생된다.

[0059] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 캐소드는 상기 애노드에서의 니켈 폼과 같은 전극 지지체; 및 상기 전극 지지체 상에 위치하는 수소 발생 반응 촉매를 포함하는 촉매층;을 포함할 수 있다. 전극 지지체 및 상기 수소 발생 반응 촉매는 당해 기술 분야에서 사용되는 것을 사용할 수 있고, 예를 들어, 상기 캐소드는 카본 클로스, 다공성 카본 클로스, 카본 페이퍼, 다공성 카본 페이퍼와 같은 탄소 지지체, Ni, Co, Fe, Ti, Ta 등 또는 이들의 합금으로 만들어진 펠트 또는 폼 등을 상기 지지체로 사용할 수 있으며, 상기 수소 발생 반응 촉매는 Pt, Ru, Ni, Co, Fe 또는 Mn 금속; Pt, Ru, Ni, Co, Fe 또는 Mn의 금속산화물; Pt, Ru, Ni, Co, Fe 및 Mn 중 1종 이상을 포함하는 합금; 또는 Pt, Ru, Ni, Co, Fe 및 Mn 중 1종 이상을 포함하는 금속산화물;을 포함할 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 캐소드는 표면에 내식코팅층을 포함할 수 있다. 전해액에 해수가 포함되는 경우, 다양한 종류의 고반응성 이온에 의한 부식을 방지하기 위해 내식코팅층을 포함하는 것일 수 있다. 상기 내식코팅층은 Ti, TiN, TaN, TiO_2, TaO_2, Au 및 Pt 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0062] (4) 전해액

[0063] 본 발명의 일 구현예예 따른 수전해 시스템은 전해액을 포함한다. 전해액은 수전해의 원재료가 되는 물을 포함할 수 있고, 수전해에 따른 이온의 이동 매질이 될 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전해액은 염소 이온을 포함하는 용액일 수 있다. 구체적으로, 상기 전해액은 해수를 포함하는 것일 수 있다. 즉, 정수나 담수를 입수하는 대신 풍부한 자원인 해수를 담수화 공정 없이 사용함으로써 경제적으로 단순한 수전해 공정을 수행할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전해액은 염기성 용액일 수 있다. 구체적으로, 상기 전해액은 pH가 8 내지 14의 염기성 용액일 수 있다. 상기 범위 내의 pH를 갖는 염기성 용액을 전해액으로 사용하는 경우, 저농도 알칼라인 전해액을 사용함으로써 산소 발생 반응과 염소 발생 반응의 과접압 차이를 최대로 증가시켜서, 산소 발생 반응은 원활히 일어나면서도 염소 발생 반응은 진행되지 않아 염소 발생을 억제하고 부속품의 부식을 방지할 수 있으며 고순도의 수소 및 산소가 제조되는 효과가 있을 수 있다.

[0067] (5) 기타

[0068] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 수전해 시스템은 상기 애노드의 상기 음이온교환막과 인접하지 않는 측; 및 상기 캐소드의 상기 음이온교환막과 인접하지 않는 측; 중 적어도 일 측에 다공성 수송층을 더 포함할 수 있다.

[0069] 상기 다공성 수송층은 애노드 또는 캐소드에서 수전해 공정에 의해 발생한 산소 기체 또는 수소 기체가 이동하는 통로로서 가스확산층(GDL)에 해당할 수 있다.

[0070] 상기 다공성 수송층은 당해 기술 분야에서 사용되는 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 카본 클로스, 다공성 카본 클로스, 카본 페이퍼, 다공성 카본 페이퍼와 같은 탄소 지지체, Ni, Co, Fe, Ti, Ta 등 또는 이들의 합금으로 만들어진 펠트 또는 폼 등을 사용할 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 수송층은 표면에 내식코팅층을 포함할 수 있다. 전해액에 해수가 포함되는 경우, 다양한 종류의 고반응성 이온에 의한 부식을 방지하기 위해 내식코팅층을 포함하는 것일 수 있다. 상기 내식코팅층은 Ti, TiN, TaN, TiO_2, TaO_2, Au 및 Pt 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 수전해 시스템은 전력 공급 수단을 포함할 수 있다. 전력 공급 수단으로부터 수전해 시스템에 전압을 인가하여 수전해 공정을 진행할 수 있고, 이러한 전력 공급 수단은 특별히 제한되지 않으며 당해 기술 분야에서 사용되는 다양한 전지 또는 전력 생산 설비일 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 수전해 시스템은 상기 애노드, 상기 음이온교환막 및 상기 캐소드를 2개 이상 포함할 수 있다. 즉, 애노드-음이온교환막-캐소드를 포함하는 막전극접합체(Memberane Electrode Assembly; MEA)를 수개 포함할 수 있다. 이렇게 다수의 막전극접합체를 포함하는 경우, 대규모의 수전해 시스템을 가동할 수 있고 다량의 산소 및 수소의 생산이 가능할 수 있다.

[0075] 상기에서 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템에 대하여 구체적으로 설명되지 않은 구성에 대하여는 당해 기술 분야에서 사용되는 구체적인 구성을 사용할 수 있으며, 특별히 상기 기재로 배제한 구성이 아니라면 본 발명의 일 구현예에 따른 수전해 시스템에 포함될 수 있고, 특별히 상기 기재로 대체할 수 없음을 기재한 구성이 아니라면 당해 기술 분야에서 사용되는 다른 구성으로 대체될 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 수전해 시스템은 구동 전압이 1.3 V 내지 2.5 V 또는 1.3 V 내지 2.5 V 일 수 있다.

[0078] 이론적으로, 염소를 포함하는 염기성 전해액의 경우 차아염소산 발생 반응의 과전위가 1.72 V_{RHE} (V vs. RHE)이므로 해당 전위 이하의 전압으로 구동될 수 있다.

[0079] 하지만, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 수전해 시스템은 최대 2.2 V의 구동 전압으로 구동되더라도 차아염소산 발생 반응이 진행되지 않아 산소 발생 반응의 효율이 우수할 수 있다.

[0081] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0083] **제조예 1**

[0084] 니켈 폼을 5M HCl로 30 분 동안 에칭하여 표면의 산화물 층을 제거하였다. 그 다음, 니켈 폼을 2 mmol의 질산철 [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]을 포함하는 70 mL의 수용액에 침지하고, 실온에서 24 시간 동안 자기 교반하였다. 그 다음, Ni 도핑된 FeOOH를 포함하는 촉매층이 형성된 니켈 폼을 탈이온수와 에탄올로 3번 세척하고 80 ℃ 오븐에서 밤새 건조시켜 전극을 제조하였다.

[0086] **제조예 2**

[0087] 니켈 폼을 5M HCl로 30 분 동안 에칭하여 표면의 산화물 층을 제거하였다. 그 다음, 5 중량% 나피온 용액 100 μl, 에탄올 900 μl 및 IrO_2(Sigma Aldrich, 99.9 %) 20 mg 을 포함하는 촉매용액을 핸드 스프레이를 이용하여 니켈 폼 상에 코팅하고 핫 플레이트 상에서 건조하여 ~ 4 mg/cm^2 의 IrO_2를 포함하는 전극을 제조하였다.

[0089] **I. 전극의 물리적 특성관찰**

[0090] **육안 관찰**

[0091] 상기 제조예 1에서 제조한 전극의 표면을 육안으로 관찰하고, 별도로 처리되지 않은 니켈 폼의 표면 색상과 비교하였다.

[0092] 도 3에 니켈 폼(왼쪽) 및 제조예 1에서 제조한 전극의 표면 사진(오른쪽)을 나타내었다.

[0093] 도 3을 참조하면, 제조예 1에서 제조한 전극은 처리 전 니켈 폼 표면의 색상이었던 회색에서, FeOOH를 포함하는 촉매층의 형성으로 인해 어두운 오렌지 색상으로 변한 것을 확인할 수 있다.

[0095] **SEM 이미지 관찰**

[0096] 상기 제조예 1에서 제조한 전극의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 구체적으로, JSM-7001F (JEOL, 일본) 전계 방출 주사 전자 현미경 (FE-SEM)을 이용하여 제조예 1에서 제조한 전극의 표면 SEM 이미지를 촬영하였다.

[0097] 도 4에 제조예 1에서 제조한 전극의 표면 SEM 이미지를 나타내었다.

[0098] 도 4를 참조하면, 제조예 1에서 제조한 전극은 니켈 폼 상에 FeOOH를 포함하는 촉매층이 입체 나노시트의 구조로 균일하게 성장하여 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0100] **XRD 패턴 분석**

[0101] 상기 제조예 1에서 제조한 전극의 촉매층에 대하여 X선 회절(XRD) 패턴을 도출하였다.

[0102] 구체적으로, X선 회절 장치(D/MAX 2500, Rigaku, 일본)를 이용하여 1 °/min의 주사 속도로 스캔하여 제조예 1에서 제조한 전극의 촉매층에 대하여 X선 회절 패턴을 도출하였다.

[0103] 도 5에는 제조예 1에서 제조한 전극의 XRD 패턴을 나타내었다.

[0104] 도 5를 참조하면, 제조예 1에서 제조한 전극은 2θ 값에서 21.1, 33.1, 34.7, 36.6, 40.1, 및 40.9 도의 위치에서 회절 피크를 갖는 것을 확인할 수 있다. 이는 각각 (110), (130), (021), (111),(121) 및 (140) 면에 대응할 수 있고, 이는 촉매층에 포함된 FeOOH가 고타이트 구조(JCPDS Card No. 81-463)로 형성된 것을 의미할 수 있다.

[0106] **TEM 및 SAED 관찰**

[0107] 상기 제조예 1에서 제조한 전극의 표면을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다.

[0108] 구체적으로, TALOS F200X (Thermo Fisher Scientific, 미국) 고해상도 투과전자현미경으로 제조예 1에서 제조한 전극의 표면 TEM 이미지를 촬영하였다. 또한, 일부 영역에 대하여 선택영역전자회절(SAED) 패턴을 도출하였다.

[0109] 도 6에는 제조예 1에서 제조한 전극의 표면 TEM 이미지를 나타내었고, 삽입 도면으로 제조예 1에서 제조한 전극의 표면 SAED 패턴을 나타내었다.

[0110] 도 6을 참조하면, 도 3에서 관찰한 바와 마찬가지로 FeOOH를 포함하는 촉매층이 나노 시트 형상으로 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 삽입 도면인 SAED 패턴을 참조하면 (021) 및 (002) 면에 대응하는 회절 고리를 확인할 수 있고, 이는 도 5에서 확인한 XRD 패턴과 일치하는 결과에 해당한다.

[0112] **원소 맵핑(EDS) 관찰**

[0113] 또한, TEM 분석으로 상기 제조예 1에서 제조한 전극의 표면 원소 분포를 관찰하였다.

[0114] 도 7a에는 제조예 1에서 제조한 전극 표면의 TEM 이미지(스케일바 300nm) 및 Fe, Ni, O 원소의 맵핑 이미지를 나타내었고, 도 7b에는 제조예 1에서 제조한 전극 표면의 TEM 이미지(스케일바 10 μm) 및 Fe, Ni, O 원소의 맵핑 이미지를 나타내었다.

[0115] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 제조예 1에서 제조한 전극 표면에 Fe, Ni 및 O 원소가 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0116] 또한, 도 8에는 제조예 1에서 제조한 전극 표면의 EDS 스펙트럼을 나타내었다.

[0117] 도 8을 참조하면, 제조예 1에서 제조한 전극에 포함된 촉매층은, Fe 대 Ni 원소를 72:28 의 원자비로 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0119] **XPS 스펙트럼 분석**

[0120] 상기 제조예 1에서 제조한 전극의 촉매층의 X선 광전자 분석(XPS)을 통해 Fe, Ni, O의 XPS 스펙트럼을 분석하였다.

[0121] 구체적으로, Mg/Al 듀얼 X선 공급원을 이용하여 ECSA2000 (VG Microtech.)를 이용하여 제조예 1에서 제조한 전극의 촉매층의 Fe, Ni, O 원소의 XPS 스펙트럼을 분석하였다.

[0122] 도 9a, 도 9b 및 도 9c 에 각각 제조예 1에서 제조한 전극의 촉매층의 Fe, Ni, O 원소의 XPS 스펙트럼을 나타내었다.

[0123] 도 9a를 참조하면, Fe $2p_{3/2}$는 각각 Fe^{3+} 및 Fe^{2+}에 대응하는 710.8 eV 및 709.2 eV의 두 개 피크로 디콘볼루션된 것을 확인할 수 있다. 니켈 폼이 산화되면, 방출된 전자가 Fe^{3+} 이온에 잡힐 수 있고 Fe^{2+}를 형성할 수 있다.

[0124] 도 9b를 참조하면, 생성된 Ni 이온은 854.1 eV 및 871.9 eV에서 Ni^{2+}에 대응하는 $2p_{3/2}$ 및 $2p_{1/2}$ 피크를 포함할 수 있다.

[0125] 또한 도 9c를 참조하면, 경계 격자 산소(O_L), 수산화 산소(O_{OH}) 및 화학흡착 물(O_W)에 각각 대응하는 528.9 eV, 530.1 eV 및 531.2 eV의 피크를 확인할 수 있다. 이러한 결과로 인해, 제조예 1에서는 Ni 도핑된 FeOOH를 포함하는 촉매층이 니켈 폼 표면 상에 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0127] **표면친수성**

[0128] 제조예 1 및 제조예 2에서 제조한 전극 표면의 친수성을 평가하였다.

[0129] 구체적으로, 전극 표면에 탈이온수를 떨어뜨려 접촉각을 측정하여 친수성을 평가하였다.

[0130] 도 10에 제조예 1 및 제조예 2에서 제조한 전극 표면에 탈이온수를 떨어뜨린 측면의 사진을 나타내었다.

[0131] 도 10을 참조하면, 제조예 1에서 제조한 전극은 극친수성으로 매우 작은 접촉각을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 한편, 제조예 2에서 제조한 전극은 제조예 1보다는 비교적 덜 친수성인 것을 확인할 수 있고, 이는 제조예 1에서 제조한 전극이 제조예 2에서 제조한 전극보다 효율적으로 셀 전압을 조절할 수 있는 점에서 유리할 수 있음을 의미한다.

[0133] **II. 전극의 전기화학적 특성관찰**

[0134] 제조예 1 또는 2에서 제조한 전극의 전기화학적 특성은 3전극 시스템에서 측정되었다.

[0135] 구체적으로, 백금 메쉬(3 cm * 4 cm)를 상대전극으로 하고, Hg/HgO (1M KOH)를 기준전극으로 하고, 질소 퍼지된 1M KOH(전해액 1)를 전해액으로 하며, 제조예 1 또는 2에서 제조한 전극(활성 면적 = 1 cm * 1 cm)을 작업전극으로 하는 3전극 시스템에서 전기화학적 특성이 측정되었다.

[0137] **분극 곡선의 관찰 및 분석**

[0138] 3전극 시스템에서 제조예 1에서 제조한 전극의 분극 곡선을 기록하였다. 구체적으로, 포텐시오스탯(VMP-3, Biologic)를 이용하여 1 mV/s의 주사 속도로 스캔하며 전류밀도를 측정하여 분극 곡선을 기록하고, 85 % iR 보정으로도 기록되었다.

[0139] 상기 기록은 전해액 1을, 1 M KOH 및 0.5 M NaCl을 포함하는 전해액 2, 또는 1 M KOH 및 해수를 포함하는 전해액 3으로 대체하여 동일한 방법으로 기록되었다.

[0140] 도 11a에는 전해액 1 내지 3에 있어 제조예 1에서 제조한 전극의 분극 곡선을 나타내었다. 구체적으로, 좌측에는 85 % iR 보정된 곡선을 나타내었고, 우측에는 iR 보정을 하지 않은 곡선을 나타내었다.

[0141] 도 11b에는 전해액 1 내지 3에 있어 제조예 1에서 제조한 전극의 100 mA/cm^2의 전류밀도에서의 과전위를 85% iR 보정 및 보정 없는 경우를 비교하여 그래프를 나타내었다.

[0142] 또한, 전해액 1 내지 3에 있어 제조예 1에서 제조한 전극의 저항을 전기화학 임피던스 측정기로 측정하고, pH meter(METTLER TOLEDO)를 이용하여 전해액 1 내지 3의 전도도를 측정하였다.

[0143] 도 11a 및 도 11b를 참조하면, 전해액 3에서의 과전위가 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 해수에 포함된 칼슘 이온 또는 마그네슘 이온 등의 양이온이 수산화 이온과 반응하여 부산물을 만들어내고, 이에 따라 수산화 이온이 소비되어 산소 발생 반응의 성능은 보다 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 85% iR 보정시 전해액 1에서의 과전위가 가장 낮으나, iR 보정을 하지 않은 경우는 전해액 2에서의 과전위가 가장 낮아 다른 경향성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0144] 이는 도 12에서 보듯이, NaCl을 더 포함하는 전해액 2의 이온 전도도가 더 높은 것 때문인 것으로 보여진다. 따라서 iR 보정을 하지 않은 경우라면 전해액 1보다 전해액 2의 과전위가 더 낮은 것이다.

[0146] 또한, 전해액 3을 사용한 3전극 시스템에서 제조예 2에서 제조한 전극의 분극 곡선도 기록하였다.

[0147] 도 13에는 전해액 3을 사용한 3전극 시스템에서 제조예 1 및 제조예 2에서 제조한 전극의 분극 곡선을 나타내었다.

[0148] 도 13을 참조하면, 제조예 1에서 제조한 전극의 산소 발생 반응 활성이 더 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

[0150] **타펠 플롯**

[0151] 도 11a의 85% iR 보정된 분극 곡선으로부터 타펠 기울기를 계산하여 도 14에 나타내었다.

[0152] 도 14를 참조하면, 전해액 1에서의 경우 타펠 기울기가 44 mV/dec 이고, 전해액 2에서의 경우 56 mV/dec 이며 전해액 3에서의 경우 84 mV/dec로 가장 큰 것을 확인할 수 있다.

[0154] **이중층 커패시턴스 측정**

[0155] 3전극 시스템에서 제조예 1에서 제조한 전극에 5 mV/s, 10 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 350 mV/s 또는 650 mV/s의 주사속도로 사이클릭 볼타메트리(CV)를 수행하고, CV 그래프의 면적으로부터 이중층 커패시턴스를 계산하여 도출하였다.

[0156] 도 15는 제조예 1에서 제조한 전극의 전해액 1 내지 3에서의 정전용량을 나타내었다.

[0157] 이중층 커패시턴스를 활용하여 촉매의 전기화학적 표면적을 구할 수 있는 점을 기초로 도 15를 참조할 때, 전해액의 종류가 달라지더라도 반응하는 표면적 자체는 크게 변화하지 않아 정전용량도 유사한 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0159] **전극의 내구성**

[0160] 제조예 1에서 제조한 전극에 100 mA/cm^2의 정전류를 80 시간동안 인가하며 과전위를 측정하여 내구성을 평가하였다.

[0161] 도 16에는 제조예 1에서 제조한 전극의 전해액 1 내지 3에서의 정전류 하에서의 과전위를 시간에 대하여 나타내었다.

[0162] 도 16을 참조하면, 제조예 1에서 제조한 전극은 80 시간의 내구성 평가에도 초기 성능의 93% 이상으로 성능이 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0164] **실시예 1**

[0165] 제조예 1에서 제조한 전극을 애노드(전극 크기: 7.4 cm^2)로 하고, 탄소 천에 나피온 결합제(40 중량 %, HISPEC 4000, Johnson Matthey)가 있는 Pt/C를 캐소드(전극 크기: 4.9 cm^2) 로 하고, 전해액 3을 전해액으로 하고, 음이온 교환막(AEM, X37-50 Grade T, Dioxide Materials) 및 다공성 수송층 (PTL, Ti felt, bekart)을 포함하는 수전해 시스템을 설계하였다.

[0166] 상기 캐소드의 Pt 적재량은 ~1 mg/cm^2이었고, 막전극접합체를 제작하기 위한 별도의 공정(열처리, 압착)은 수행하지 않았다.

[0168] **실시예 2**

[0169] 전해액을 전해액 2로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수전해 시스템을 설계하였다.

[0171] **비교예 1**

[0172] 제조예 2에서 제조한 전극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수전해 시스템을 설계하였다.

[0174] **참고예 1**

[0175] 전해액을 전해액 1로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수전해 시스템을 설계하였다.

[0177] **III. 수전해 시스템의 성능 평가**

[0178] 모든 평가에 있어, 포텐시오스탯(BP2C, ZIVE LAB)을 이용하여 수전해 시스템의 전기화학적 분석이 수행되었다. 이 때, 전해액은 48 ml/min의 유속으로 주입되었으며 50 ℃의 온도에서 수행되었다.

[0180] **수전해 시스템의 분극 곡선 관찰 및 분석**

[0181] 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 참고예 1의 수전해 시스템에 대하여, 1.3 V_{cell} 내지 1.75 V_{cell} 의 범위에서 10 mV/s의 주사 속도로 스캔하여 선형 주사 전위법(LSV)으로 분극 곡선을 기록하였다.

[0182] 도 17에는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 참고예 1의 수전해 시스템의 분극 곡선을 나타내었다.

[0183] 도 17을 참조하면, 도 11a 및 도 11b에서 확인한 바와는 달리 실시예 1 및 2의 성능이 저하된 것을 확인할 수 있다. 이는 전해액 2 및 3에 포함된 염소 이온이 풀 셀에 해당하는 수전해 시스템 구동에 있어 전해액 이온 전도도를 감소시켰기 때문에, 하프셀 테스트였던 도 11a 및 도 11b의 결과와 달리 풀 셀 테스트인 도 17에서는 수전해 시스템의 성능이 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[0184] 또한, 비교예 1의 수전해 시스템보다 실시예 1의 수전해 시스템의 성능이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0186] **수전해 시스템의 효율 및 성능 비교**

[0187] 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 참고예 1의 수전해 시스템에 대하여, 1.7 V_{cell} 에서의 전류밀도와, 500 mA/cm^2 에서의 에너지 효율을 계산하여 도 18a 및 도 18b에 그래프로 나타내었다.

[0188] 도 18a 및 도 18b를 참조하면, 비교예 1의 수전해 시스템보다 실시예 1의 수전해 시스템의 성능이 우수하고 에너지 효율이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0189] 또한, 실시예 1의 경우 참고예 1과 비교할 때 에너지 효율의 감소가 1.89 %에 불과한 것을 확인할 수 있다. 즉, 해수를 전해액으로 사용하였음에도 제조예 1의 전극을 애노드로 사용하고 음이온교환막을 포함하였기에 수전해 시스템의 에너지 효율 저하가 적은 것을 확인할 수 있다.

[0191] **저항 비교**

[0192] 실시예 1 및 비교예 1의 수전해 시스템에 대하여, 100 mA/cm^2 또는 500 mA/cm^2 에서의 과전압을 mass, kinetic 및 ohm으로 디콘볼루션하여 도 19에 나타내었다.

[0193] 도 19를 참조하면, 실시예 1의 수전해 시스템의 경우, 질량 전달로 인해 약 2.3 % 의 손실을 갖는 것을 확인할 수 있는 반면, 비교예 1의 수전해 시스템의 경우, 질량 전달로 인해 거의 4배 더 높은 약 8.5 % 의 손실을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0194] 수전해 시스템 가동 중 염소 발생 반응을 방지하기 위해, 구동 전압은 1.7 V보다 낮아야 하는 바 셀 전압을 효율적으로 활용할 필요가 있다. 즉, 저항(ohm), 동역학적(kinetic), 물질전달(mass transfer)의 합인 총 과전압을 최소로 줄여야 하며, 특히 효율을 높이기 위해서는 총 과전압에 대한 물질전달 과전압의 비율을 최소화해야 한다. 이 비율을 최소화하기 위해서는 전해액이 전극에 잘 젖으면서도 기체는 빠르게 제거되어야 하는 바 전극 표면이 친수성인 경우에 이러한 특성을 만족할 수 있다.

[0195] 도 19를 참조하면, 실시예 1의 수전해 시스템의 과전압에 있어, 동역학적 기여도는 ~81% 이고, ~75%인 비교예 1의 수전해 시스템보다 전압이 보다 효율적으로 사용되는 것을 확인할 수 있다.

[0196] 따라서 Ni 도핑된 FeOOH를 포함하는 촉매층을 포함하는 애노드는 제한된 전압 범위에서 작동해야 하는 수전해 시스템에서 적합한 양극임을 확인할 수 있다.

[0198] **고주파 저항의 측정 및 평가**

[0199] 실시예 1, 실시예 2 및 참고예 1의 수전해 시스템에 대하여, 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 수행하였다. 구체적으로, 1.7 V_{cell} 의 조건에서 100 kHz 내지 1 kHz의 주파수 범위 내에서 수행하였다. EIS 그래프로부터 고주파 저항을 측정하였다.

[0200] 도 20에는 실시예 1, 실시예 2 및 참고예 1의 수전해 시스템의 EIS 그래프 및 막저항(HFR, High Frequency Resistance) 그래프를 나타내었다.

[0201] 도 20을 참조하면, 실시예 1 및 2의 수전해 시스템의 저항이 참고예 1의 수전해 시스템의 저항보다 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 전해액에 포함된 다른 이온들이, 분리막과 접한 부분에 존재하기 때문에 저항이 더 높아지게 된다.

[0203] **셀 내구성**

[0204] 실시예 1 및 참고예 1의 수전해 시스템에 대하여, 500 mA/cm^2의 정전류를 15 시간동안 인가하며 과전위를 측정하여 내구성을 평가하였다.

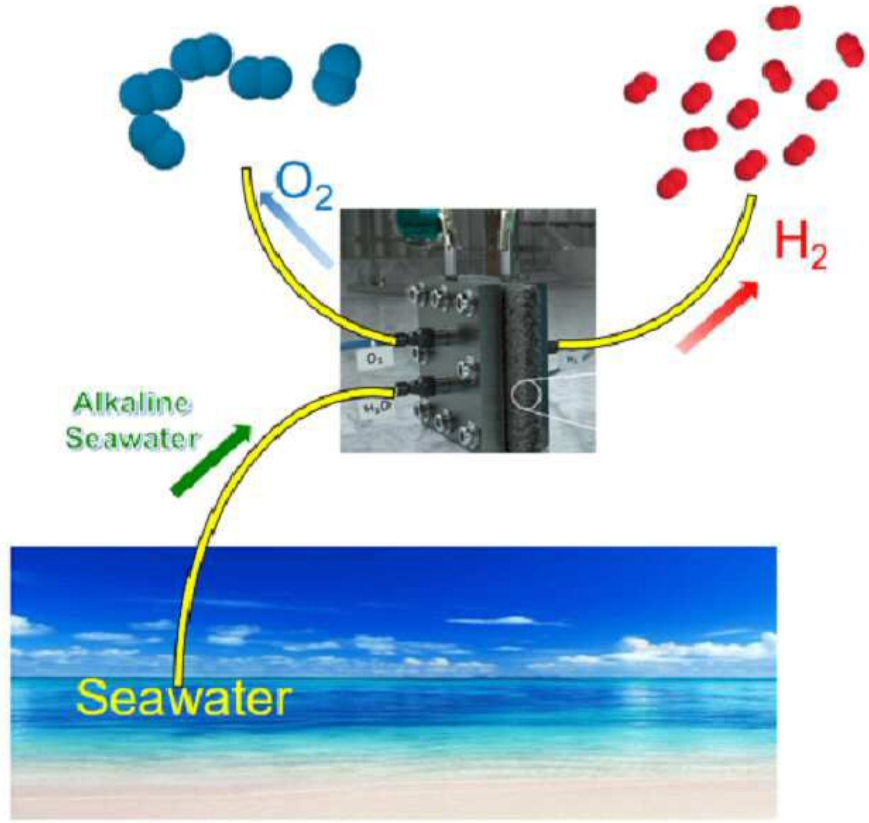
[0205] 도 21 및 도 22에는 실시예 1 및 참고예 1의 수전해 시스템의 정전류 하에서의 과전위를 시간에 대하여 나타내었다.

[0206] 도 21 및 도 22를 참조하면, 실시예 1의 수전해 시스템은 장시간 정전류가 인가되더라도 전압과 효율이 일정하

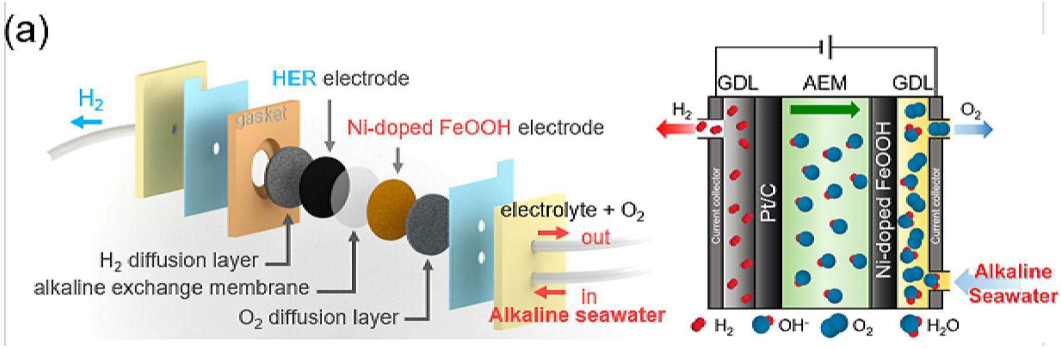
게 유지되어 안정적인 것을 확인할 수 있다.

도면

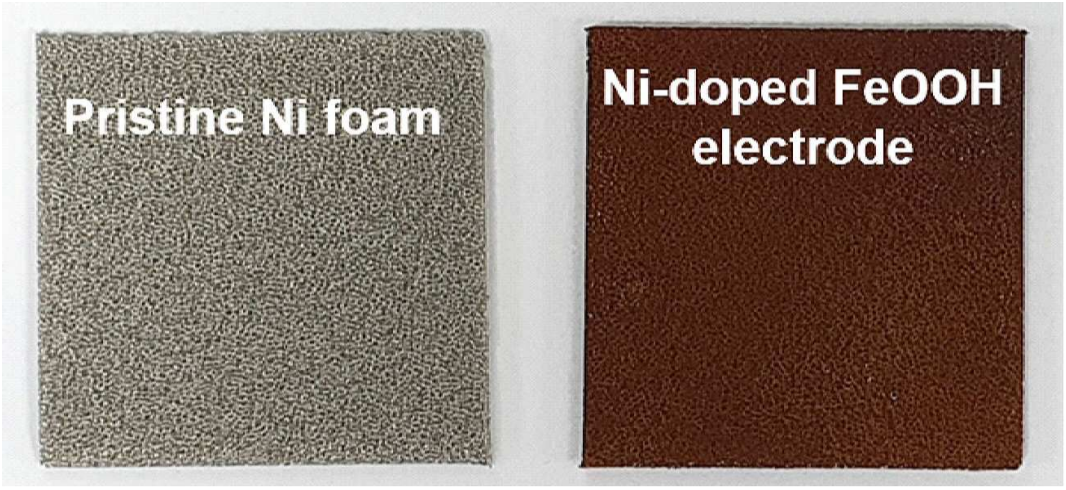
도면1



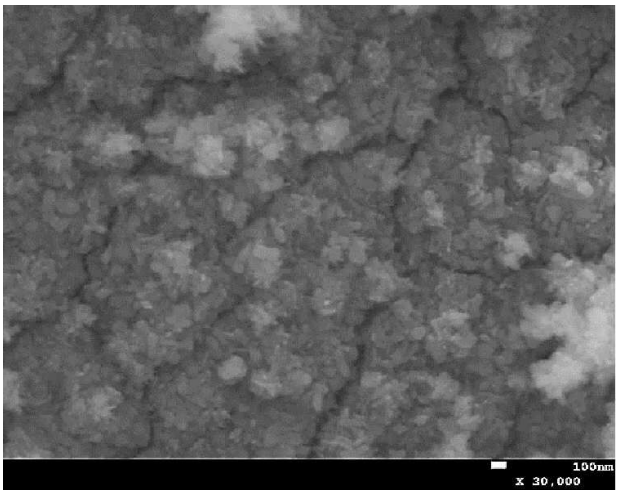
도면2



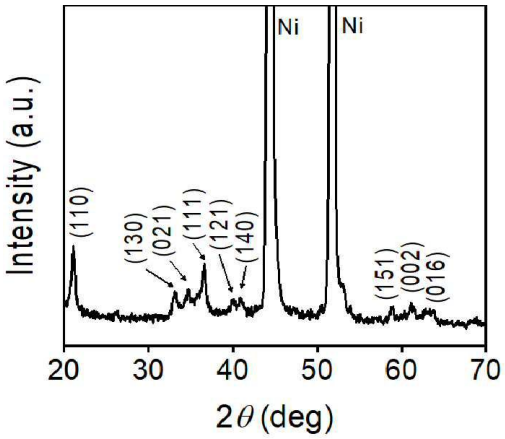
도면3


Pristine Ni foam
Ni-doped FeOOH electrode

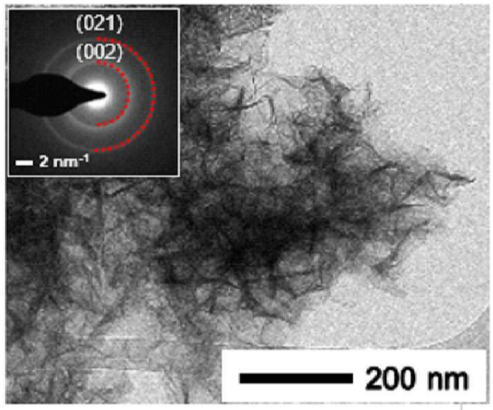
도면4


100nm
x 30,000

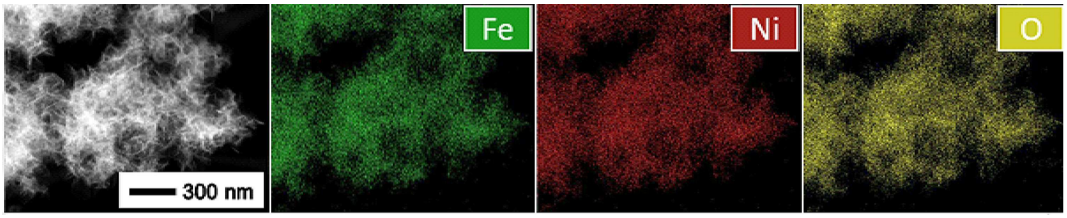
도면5


Intensity (a.u.)
(110)
(130)
(021)
(111)
(121)
(140)
Ni
Ni
(151)
(002)
(016)
20
30
40
50
60
70
2θ (deg)

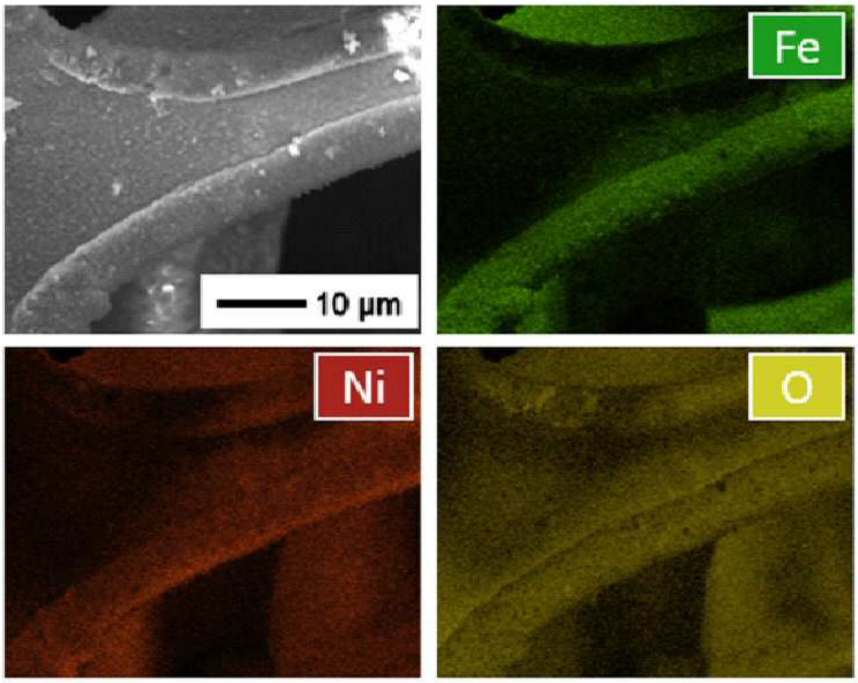
도면6



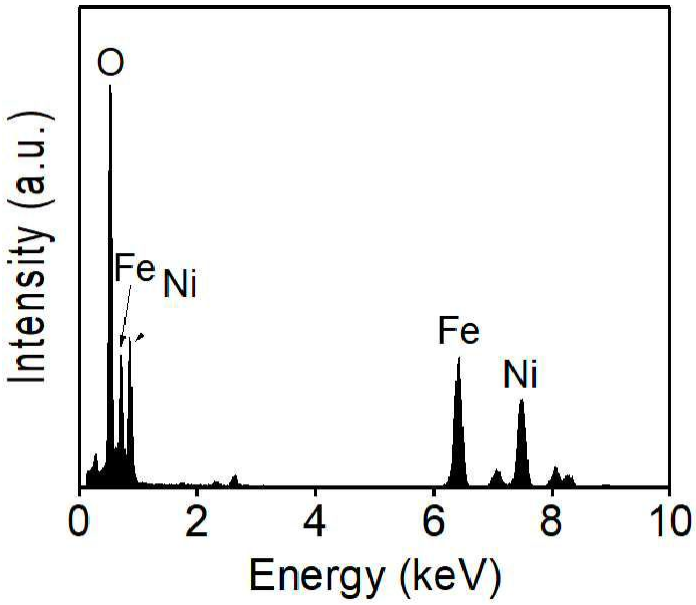
도면7a



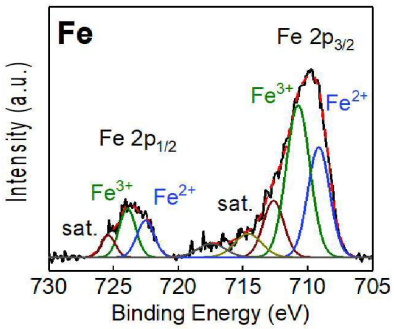
도면7b



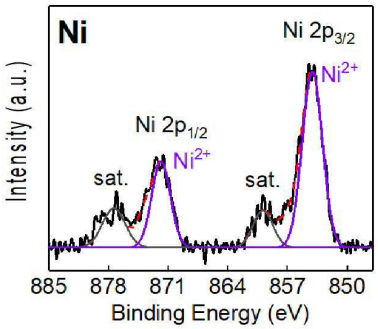
도면8



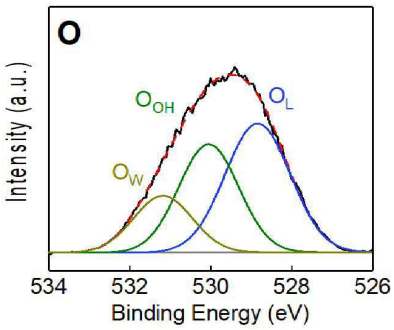
도면9a



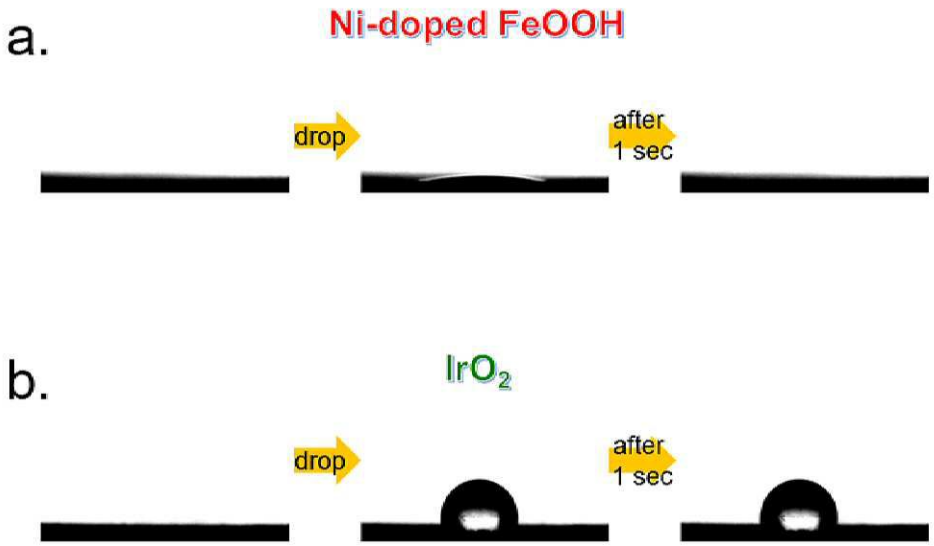
도면9b



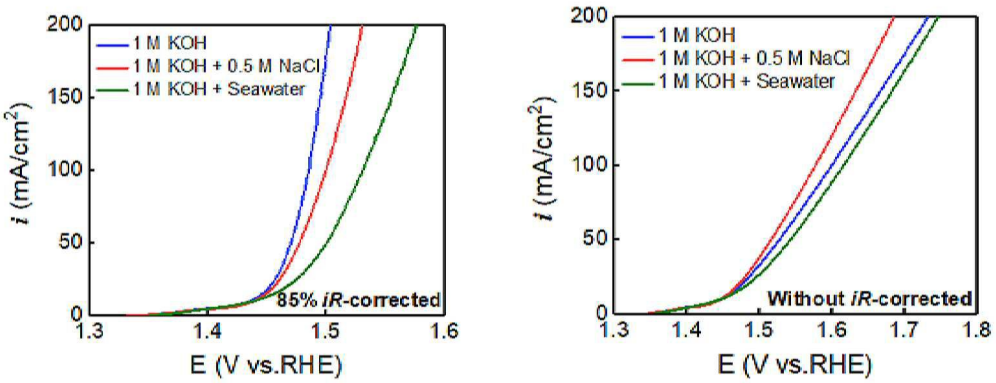
도면9c



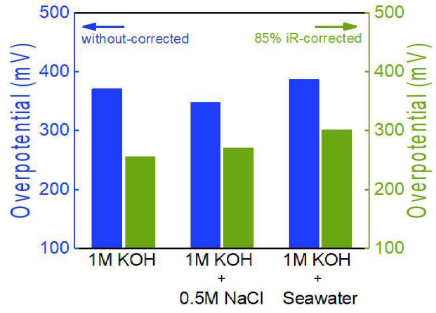
도면10



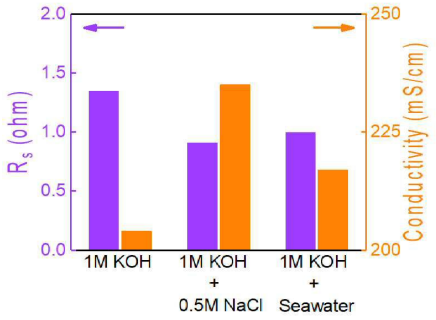
도면11a



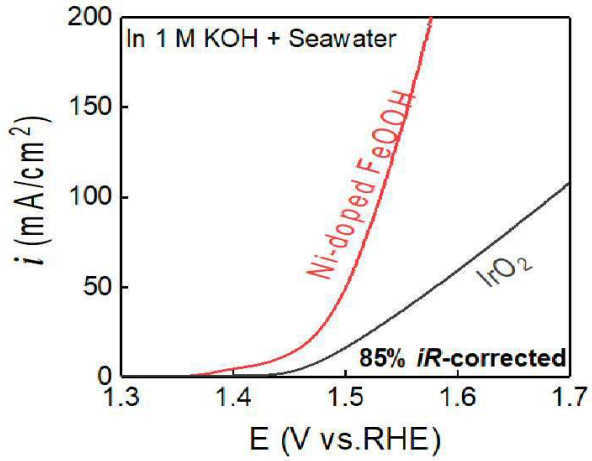
도면11b



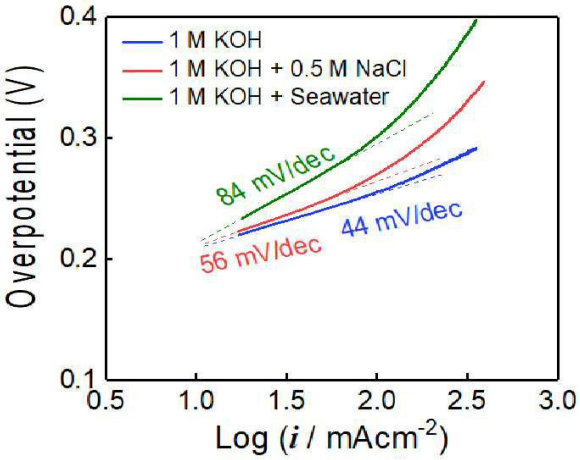
도면12



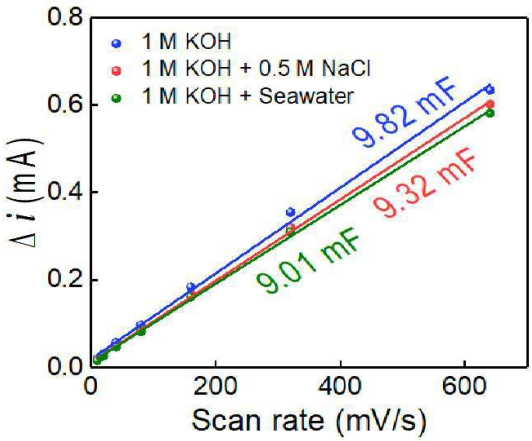
도면13



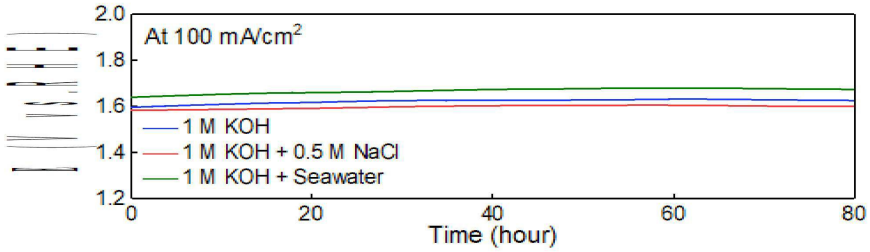
도면14



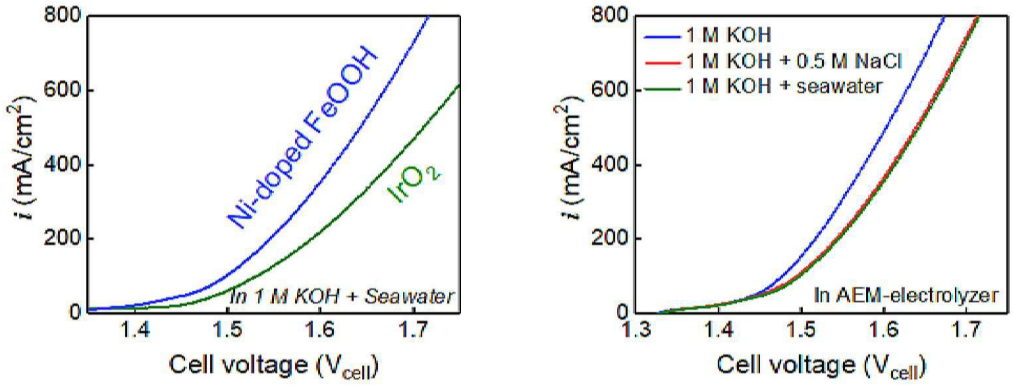
도면15



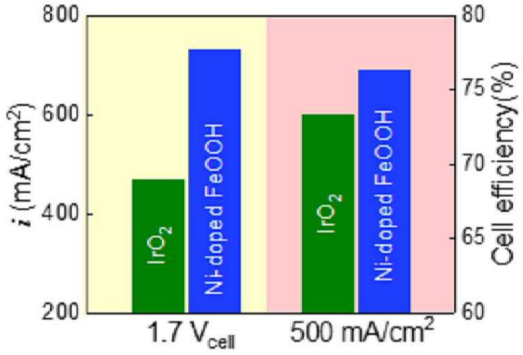
도면16



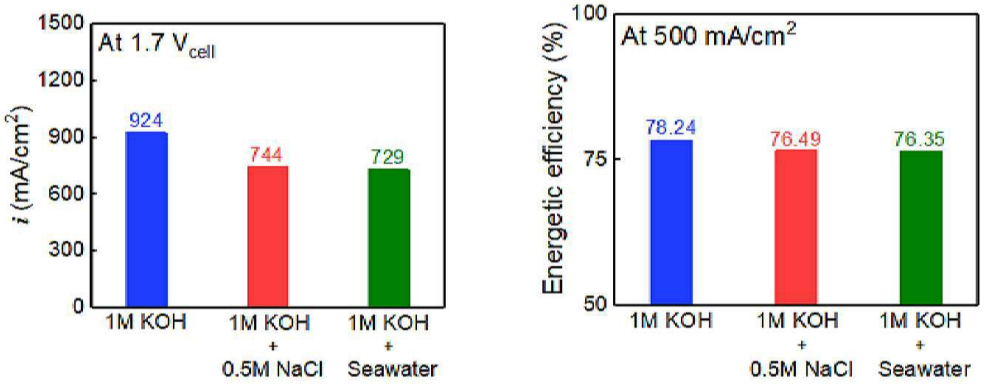
도면17



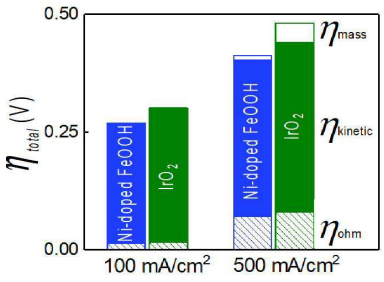
도면18a



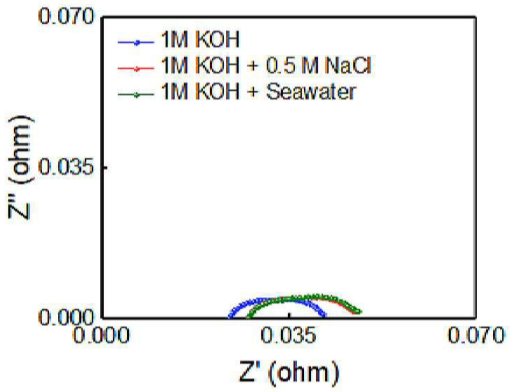
도면18b

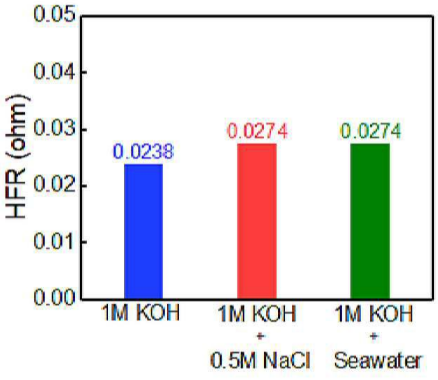


도면19

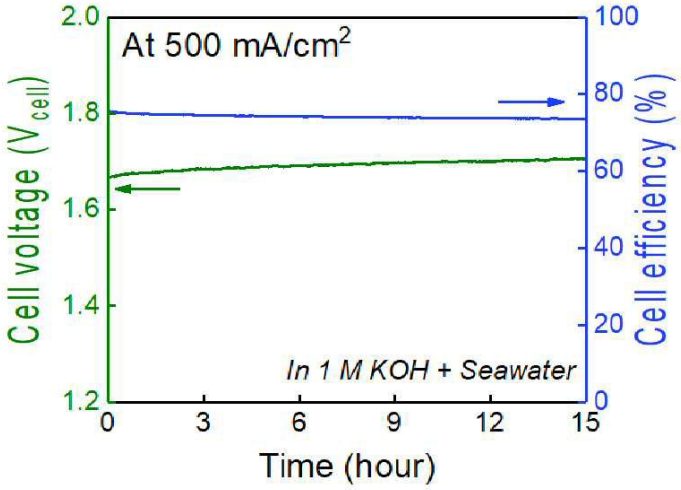


도면20

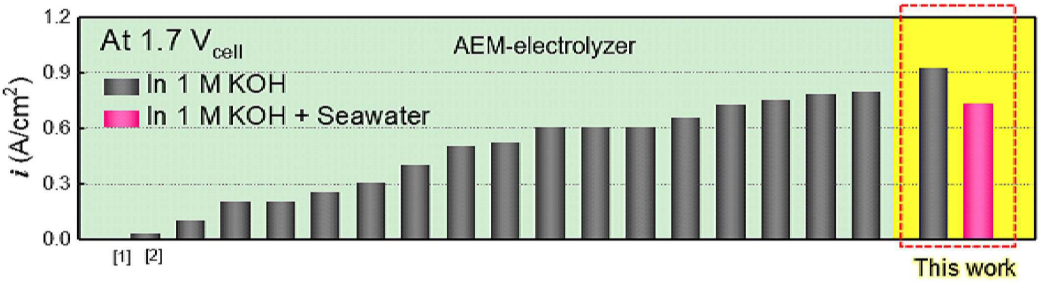




도면21



도면22


At 1.7 V$_{cell}$
AEM-electrolyzer
In 1 M KOH
In 1 M KOH + Seawater
i (A/cm^2)
1.2
0.9
0.6
0.3
0.0
[1]
[2]
This work