Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 25, No. 2, 2022, 69-80
https://doi.org/10.5229/JKES.2022.25.2.69

Review Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

음이온교환막 수전해 촉매기술 동향

김지영 · 이기영*

인하대학교 화학·화학공학융합학과

(2022년 4월 13일 접수 : 2022년 4월 26일 수정 : 2022년 5월 2일 채택)

Research Trend in Electrocatalysts for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis

Jiyoung Kim and Kiyoung Lee*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea

(Received April 13, 2022 : Revised April 26, 2022 : Accepted May 2, 2022)

초 록

고순도 수소생산을 위한 음이온 교환막 수전해는 양성자 교환막 수전해 시스템에서 사용되는 기존 귀금속 촉매 대신 저렴한 비귀금속 기반 촉매를 사용하여 차세대 녹색 수소 생산 기술로 많은 관심을 받고 있다. 하지만 음이온 교환막 수전해 기술은 개발 초기 단계이기 때문에 음이온 교환막 수전해의 핵심 요소인 음이온 교환막, 이오노머, 전극지지체 및 촉매에 관한 연구 수행이 필요하다. 그 중, 현재 촉매 분야에서 진행되고 있는 연구들은 기개발된 알칼리용 반쪽전지 촉매를 음이온 교환막 시스템에 적용하는 방향의 연구가 진행되고 있으며 적용된 촉매는 낮은 활성도와 내구성의 문제점을 가진다. 이에 본 총설은 알칼리성 매질에서 비귀금속 기반 촉매를 사용하여 산소발생반응 및 수소발생반응을 촉진시킨 촉매 합성 기술을 제시하였다.

Abstract : The anion exchange membrane (AEM) water electrolysis for high purity hydrogen production is attracting attention as a next-generation green hydrogen production technology by using inexpensive non-noble metal-based catalysts instead of conventional precious metal catalysts used in proton exchange membrane (PEM) water electrolysis systems. However, since AEM water electrolysis technology is in the early stages of development, it is necessary to develop research on AEM, ionomers, electrode supports and catalysts, which are key elements of AEM water electrolysis. Among them, current research in the field of catalysts is being studied to apply a previously developed half-cell catalyst for alkali to the AEM system, and the applied catalyst has disadvantages of low activity and durability. Therefore, this review presented a catalyst synthesis technique that promoted oxygen evolution reaction (OER) and hydrogen evolution reaction (HER) using a non-noble metal-based catalyst in an alkaline medium.

Keywords : Electrocatalyst, Water Electrolysis, Anion Exchange Membrane

1. 서 론

산업혁명 이후, 에너지 수요가 급등함에 따라 화석 연료의 사용량이 폭발적으로 증가하고 있는 추세이다.[1] 이러한 화석 연료의 과도한 소비는 질소 산화물, 이산화황, 이산화탄소 및 일산화탄소 등과 같은 유해가스를 대기 중으로 방출시켜 환경오염 및 호흡기 질환 등의 원인이 되며 이산화탄소의 배출로 인한 지구온난화 문제를 가속화시킨다.[2,3] 따라서 화석 연료를 대

*E-mail: kiyoung@inha.ac.kr

체하기 위한 에너지로 태양광, 풍력, 수소에너지 및 연료전지와 같은 신재생 에너지의 개발이 필요하다.[4] 특히, 수소에너지는 화석 연료에 비해 에너지 밀도(~120 MJ kg^{-1})가 높고 독성이 없으며 연소 반응에서 공해 물질이 생성되지 않는 친환경적인 청정 에너지 자원으로 분류된다.[5-8] 또한, 수소는 시간 의존성이 강한 다른 신재생에너지 자원의 에너지 저장용 매체로써 또는 에너지 운반체로 사용될 수 있다.[9-11] 수소는 물과 탄화수소에 포함되어 있으며 이 물질들은 지구에서 가장 풍부한 원소이다. 따라서 수소에너지는 다양한 공급원에서 대규모로 연속적 생산 및 처리가 가능하여 지속가능한 에너지 자원으로 사용될 수 있다.

수소 에너지는 천연 가스의 steam reforming, 물의 열분해, 물의 전기분해 및 광분해 공정과 바이오 매스와 같은 다양한 방법으로 생산된다.[12-14] 수소를 생산하고 있는 방법 중 대부분은 천연가스의 steam reforming 방법을 통해 생산되고 있기 때문에 공정 과정에서 반응 부산물로써 CO 및 CO_2를 동반하게 되며 반응성이 떨어지고 환경오염을 유발시키는 등의 문제가 있다. 따라서 환경적인 방법으로 수소를 생성하기 위해 물을 전기 분해하는 수전해 기술이 최근 주목받고 있다.[13,15,16] 물의 전기 분해는 음극에서 환원 반응이, 양극에서는 산화 반응이 발생되며, 이 산화 환원 반응은 수전해를 위한 전해조에서 이루어진다.[17,18] 전해조의 음극에서 생성되는 수소는 > 99.999%까지 매우 고순도이며 무공해 방식으로 생성된다는 이점을 제공한다. 또한 수전해 시스템을 다른 신재생 에너지 전원 시스템과 결합할 경우 안정적인 에너지를 제공할 수 있다.

수전해 시스템은 전해액의 종류에 따라 알칼리 수전해(Alkaline electrolysis), 양성자 교환막 (Proton exchange membrane, PEM) 수전해 및 음이온 교환막 (Anion exchange membrane, AEM) 수전해로 구분한다. 그 중 현재 많이 상용화 된 물 전기분해 기술은 알칼리 수전해[3,19-21] 와 PEM 수전해이다.[22-24]

먼저 알칼리 전기분해에서 양극 및 음극 재료는 각각 니켈 계 산화물과 코발트 계 산화물을 일반적으로 많이 사용하며, 액체 전해질로 30-40% KOH를 많이 사용한다.[25,26] 알칼리 전기분해는 약 400 mA cm^{-2}의 전류 밀도, 70-90 ºC의 비교적 낮은 작동 온도, 1.85-2.2 V 범위의 전지 전압에서 60-80%의 변환 효율을 나타낸다.[21] 알칼리 전기분해는 귀금속 촉매가 필요하지 않고 상대적으로 낮은 온도에서 작동할 수 있는 장점이 있다. 하지만 수소 생산율이 낮고, 수소 생산을 위한 설계 시스템의 크기가 커야 한다는 문제점이 있다. 또한, 액체 상태의 알칼리성 전해질은 누출되기 쉽고, 전해질의 누출은 저항을 증가시켜 전류 밀도를 감소시키며, 수전해의 효율 저하와 같은 여러 문제점을 가진다.

PEM 수전해는 액체 전해질 대신 나피온과 같은 고체 멤브레인을 전해질로 사용하는 수전해 시스템이다. 고체 멤브레인은 액체 전해질보다 전해질이 차지하는 부피가 작기 때문에 전체적인 시스템의 크기를 줄일 수 있으며 높은 전류밀도를 제공한다. 또한, 산성 환경에서의 강한 부식성을 버티기 위해 양극 및 음극 촉매로써 각각 IrO_2와 Pt과 같은 귀금속을 주로 사용한다. PEM 전기분해는 90 ºC의 작동온도, 약 2.1 V에서 2000 mA cm^{-2}의 전류밀도를 가지며[27], 수소와 산소 생성 반응은 알칼리 전기분해보다 빠르다. 또한 PEM 전기분해의 장점 중 하나는 음극에서 고압을 사용할 수 있고 양극은 표준 기압에서 작동할 수 있다. 하지만 PEM 수전해에 사용되는 IrO_2와 Pt와 같은 귀금속과 멤브레인으로 사용되는 나피온은 고가이기 때문에 PEM 수전해의 상용화에 가장 큰 제약이 되고 있다.

따라서 알칼리 수전해와 PEM 수전해의 문제점을 극복하기 위해 AEM 수전해 시스템이 도입되었다.[15] AEM 수전해는 귀금속 촉매와 고체 전해질을 사용하지 않아 저비용으로 시스템을 설계할 수 있으며, 발전 시스템에서 안정적인 수소 생산과 내구성 향상 및 에너지 효율이 향상된 큰 장점이 있다. 따라서 많은 연구 기관과 산업 분야에서 관심을 받고 있다.

하지만 기존 수전해 기술에 비해 AEM 수전해는 아직 개발 단계이기 때문에 상용화 되지 않았다. 최근, 무기 복합물을 기반으로 OH 이온을 효율적으로 전도하여 안정성을 향상시킨 음이온 교환막에 관한 연구들이 보고되는[16] 등 AEM 수전해 기술을 발전시키고 상용화 하기 위해 많은 연구들이 수행되고 있다. 본 총설논문에서는 AEM 수전해의 성능을 향상시키기 위해서 사용된 비귀금속 기반 촉매를 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1 AEM 수전해 메커니즘

AEM 전해조의 수소 생산 메커니즘을 이해하기 위해 먼저 전해조의 구성요소를 이해해야 한다. Fig. 1을 보면 AEM 전해조의 주요 구성 요소는 멤브레인, 이오노머, 막-전극 집합체(Membrane electrode assembly, MEA), 가스 확산층(Gas diffusion layer, GDL)과 수소 생산을 하기 위한 장치로 구성된다.[15] 구성요소 중에서 AEM 전해조의 전극부분을 살펴보면, 양극과 음극으로 두 개의 반쪽 전지로 나뉜다. 각 반쪽 전지는 GDL 및 전극 촉매 층으로 이루어져 있고, 이는 각각 양극 촉매 층(Anode catalyst layer, ACL) 또는 음극

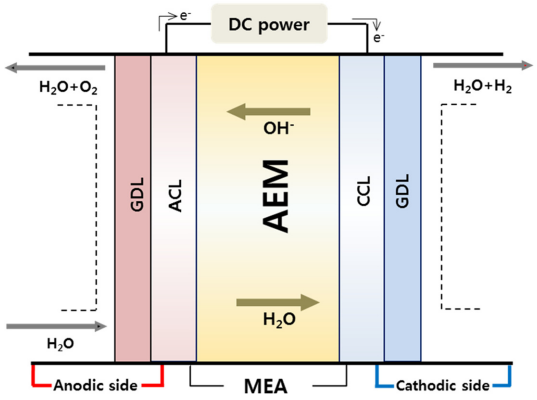

Fig. 1. Schematic illustration of AEM water electrolysis.

촉매 층(Cathode catalyst layer, CCL)을 포함한 여러 구성 요소로 이루어진다. 각각 반쪽 전지에서 수반되는 물 분해 과정은 다음과 같다.

Anode: $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$ $E_0 = 0.401$ V

Cathode: $4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$ $E_0 = -0.828$ V

Overall: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ $E_0 = 1.23$ V

반응식을 통해 AEM 수전해의 작동원리를 살펴보면, 외부 전원 공급장치가 양극과 음극에 연결되어 있고 직류(Direct current, DC) 전원을 제공한다. 이를 통해, 음극에서 수소 발생 반응(Hydrogen evolution reaction, HER)이 양극에서는 산소 발생 반응(Oxygen evolution reaction, OER)이 동시에 반쪽 전지 반응으로 발생한다. 음극에서 물이 환원되어 전자와 반응을 통해 수소 및 수산화물 이온으로 형성한다. 발생된 수산화물 이온은 멤브레인을 통하여 양극으로 확산되고, 전자는 외부 회로를 통해 양극으로 전달된다. 양극에서 수산화물 이온은 전자를 잃어 물과 산소로 재결합되며, 전자가 양극 표면에서 방출되어 반응이 진행된다.

2.1.1 HER 촉매

HER 동역학은 알칼리성 매질에서 대부분의 금속 촉매가 산성 매질보다 약 2-3배 낮은 활성을 가진다. 알칼리성 매질의 HER 반응은 물의 초기 해리와 식(1) 단계에서 수소 중간체(H_{ad})의 형성에 의해 진행된다.[28]

$$H_2O + e^- + M \leftrightarrow M - H_{ad} + OH^- \quad (1)$$

그 다음에 전기화학적으로 Heyrovsky 단계(식(2)):

$$H_2O + M - H_{ad} + e^- \leftrightarrow M + H_2 + OH^- \quad (2)$$

또는 화학적 Tafel 재조합 단계(식(3))이 수반된다.

$$2H_{ad} \leftrightarrow H_2 \quad (3)$$

H_2O 해리(식(1))는 일반적으로 느린 반응이며 알칼리성 매질에서 물이 유일한 양성자 공여체이기 때문에 초기에 일어나는 물 해리가 속도 결정 단계에 해당한다. 알칼리성 매질에서의 HER은 산성 매질에서의 HER에 비해 상대적으로 더욱 복잡한 반응을 수반하기 때문에 HER 촉매는 물의 OH^-와 H^+를 안정화시킬 수 있는 이관능성 촉매가 가장 유리하며, 이 이온들을 안정화시키는데 중요한 역할을 하는 $Ni(OH)_2$ 기반의 촉매를 개질하여 훨씬 더 높은 활성을 나타낼 수 있다.

2.1.2 OER 촉매

알칼리 조건에서 OER의 반쪽 전지 반응은 음극에서 물 분해를 통해 생성된 OH^-이 멤브레인을 통해 이동하여 양극에서 OH^-의 산화과정을 통해 이루어진다.[29] (식(4) 및 (5))

$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^- \quad (4)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \quad (5)$$

HER 반응의 경우 단일 H_2 분자를 형성하기 위해 2개의 전자만이 참여하는 반면 OER은 O_2 분자당 4개의 전자 이동이 필요하다. 따라서 HER 반응보다 OER에서 더 많은 전자 전달이 필요하며, 이는 OER 동역학에서 큰 과전압과 함께 느린 반응으로 나타낸다. 이러한 이유로 전지 전압에서 상당한 영향을 미치고, 4개의 OH^-가 촉매 활동에 참여해야 하기 때문에 보다 복잡한 메커니즘을 나타낸다. 하지만 KOH와 같은 알칼리성 전해질 조건에서 물 공급을 하게 되면 반응 활성 부위에 OH^-를 공급하기 때문에 OER 반응에서 활성을 나타낸다. Mn, Fe, Co 및 Ni과 같은 3차원 전이 금속의 산화물 또는 수산화물이 알칼리 조건에서 화학적으로 안정한 상태를 나타내며 OH^-와의 결합을 촉진하는 데 중요한 역할을 한다. 이상적인 OER 촉매는 반응을 촉진하며 높은 내구성 및 낮은 과전압, 비용 등의 특징을 가지지만 현재까지 이런 요구 사항을 충족하는 촉매는 아직 발견되지 않았다.

2.2 비귀금속 촉매

2.2.1 니켈기반 촉매

AEM 수전해를 위한 비귀금속 촉매개발은 아직 연

구단계이기 때문에 알칼리성 매질에서 사용된 반쪽 전극의 비귀금속 촉매 연구를 토대로 본 총설논문을 작성 하려한다. 대표적으로 알칼리성 매질에서는 Ni과 Fe을 기반으로 하는 촉매가 많이 연구되고 있다. Ni과 Fe은 지구에서 풍부한 금속이며 알칼리성 매질에서 우수한 활성을 보이는 것으로 보고되었다. 특히, Ni-Fe 수산화물은 알칼리 용액에서 OER에 대한 높은 촉매 활성을 나타내었다.[30] 이러한 발견은 Fe와 Ni 함량을 최적화하여 다양한 Ni-Fe 혼합 화합물을 생성해 더 우수한 OER 전기 촉매를 합성하기 위한 많은 연구의 기반이 되었다. Fig. 2(a)는 수열방법으로 합성된 $NiFeO_xH_y$ 촉매이며, 1 M KOH에서 348 mV @ 10 mA cm^{-2}의 과전압을 나타낸다.[31] 이 값은 대표적인 귀금속 촉매인 IrO_2보다 낮은 과전압을 보여준다. 하지만 Fig. 2(b)에서 보여주듯 $NiFeO_xH_y$ 촉매의 매우 낮은 전기 전도도로 인해 때문에 싱글셀 성능은 제한된다. 이를 해결하기 위해 전기 전도도가 뛰어난 $NiCoO_x$기반 촉매에 Fe을 도핑한 $NiCoFeO_x$ 삼원 금속 촉매를 합성하였으며 이는 AEM 전해조에서 최고의 성능을 보여주었다 (Fig. 2(c)).

Loh 그룹은 Ni을 기반으로 한 삼원 금속 촉매를 연구하였다.[32] 먼저 Ni-Fe, Ni-Co, Ni-Cr, Ni-Mo와 같은 이원 금속을 사용하여 촉매를 합성하였다. 그 중 1 M NaOH, 60 °C에서 Ni-Fe이 75:25 비율로 생성된 촉매가 292 mV @ 0.1 A cm^{-2} 과전압 값으로 가장 우수한 OER 성능을 나타내었다. 그 후, 가장 우수한 성능을 보인 Ni-Fe 이원 금속 촉매를 바탕으로 음극 전착방법을 사용하여 Ni-Fe-Co, Ni-Fe-Mo 및 Ni-Fe-Cr 등 삼원 금속 촉매를 합성하였으며 전류 밀도, pH, 전착 시간 및 온도와 같은 실험의 매개변수 조절하여 Ni-Fe-Co가 23:8:69 비율을 가지는 촉매를 합성하였다. 이 최적화된 Ni-Fe-Co 촉매는 235 mV @ 0.1 A cm^{-2}의 낮은 과전압 값을 가지며, 0.5 A cm^{-2}의 높은 전류 밀도로 3.5시간 동안 구동하여 안정적인 성능을 나타냈다. 위 연구팀은 삼원 금속이 이원 금속보다 더 낮은 과전압을 가지고, 안정적인 내구성을 갖는 것을 확인하였다.

Lee 그룹은 Ni에 부식 기반 방식을 활용하여 표면 구조 및 조성을 변화시킨 촉매를 생성하는 연구를 하였다.[33] 합성된 촉매는 알칼리 전해질 조건하의 OER 반응에서 매우 낮은 과전압을 나타내었다. 촉매를 합성하기 위해 수상 내 Fe^{3+} 이온이 있는 상태에서 Ni 폼의 부식을 통해 $Ni_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ 촉매를 생성하였다. 생성된 $Ni_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ 촉매는 KOH 전해질 조건에서 192 mV @ 10 mA cm^{-2}의 낮은 과전압으로 우수한 OER 활성을 나타내었다. 또한 촉매의 안정성 테스트를 통해 OER 반응에서 높은 촉매 활성과 안정성을 가지는 것을 확인하였다. AEM 전해조 성능 테스트에서 1.9 V의 전지 전압에서 2.0 A cm^{-2}의 높은 물 분해 전류 밀도를 나타내었다. 이는 AEM 전해조 기반에서 귀금속 촉매인 IrO_2 및 Pt/C 촉매 쌍보다 우수한 성능을 나타내었다.

음극 촉매로서 우수한 HER 성능을 가진 비귀금속 촉매를 형성하기 위해 Ni-Cu 기반 촉매를 합성하였다.[34] 화학적 환원 방법과 열처리를 통하여 생성된 NiCu Mixed metal oxide (MMO) 촉매는 NiCu 합금 및 NiCu 산화물 촉매에 비해 HER 동역학을 개선하여 우수한 HER 활성을 나타냈다. 생성된 NiCu MMO촉매는 HER 동역학에서 Ni 금속이 수소중간체인 H_{ad}와 결합하고, NiO는 OH_{ad}와 반응하여 HER 촉매 반응식(1) 단계에서 자유 에너지를 낮춰 HER에서 빠른 역학을 제공하였다. Fig. 3(a)는 0.1 M과 1 M KOH에서 촉매의 양이 250 μg cm^{-2}로 동일한 NiCu MMO, NiCu 합금 및 NiCu 산화물의 선형 주사 전위법(Linear

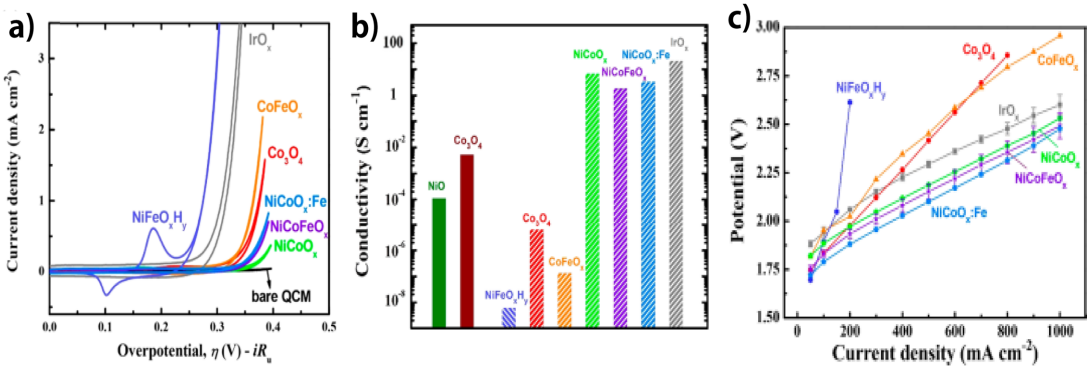

Fig. 2. (a) Cyclic voltammetry of as-sythesized catalyst, (b) electrical conductivity of the synthesized catalysts, and (c) raw polarization curves of the AEM electrolyzer with different OER catalysts.[31] Copyright 2019, American Chemical Society

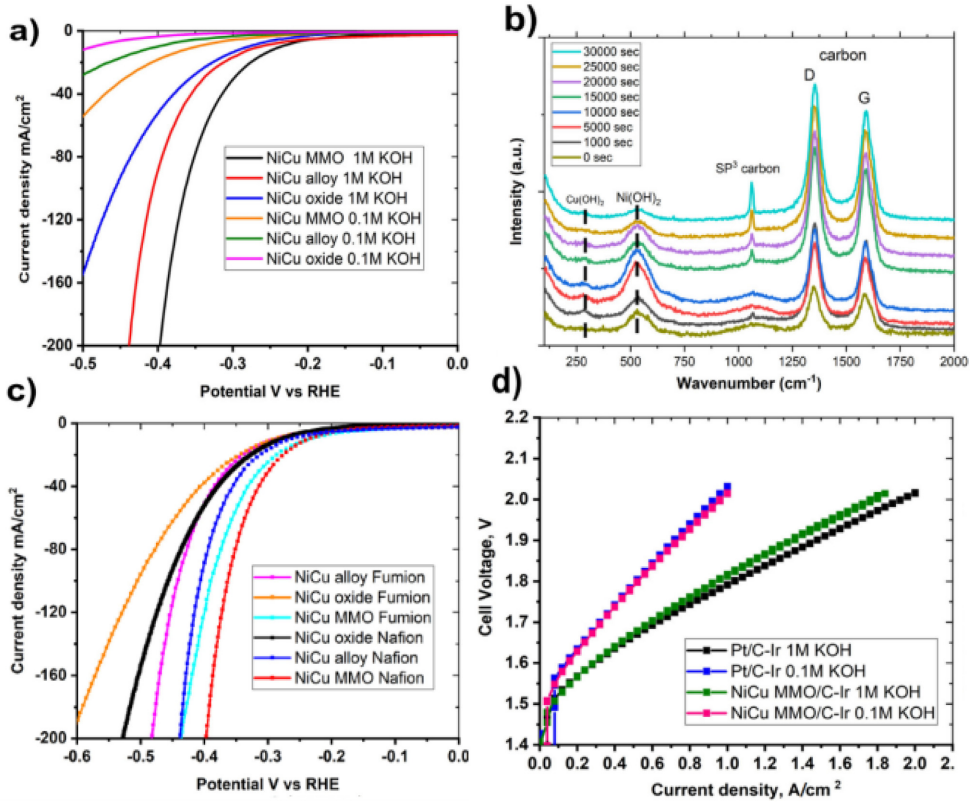

Fig. 3. (a) NiCu-based catalysts HER LSV curves in different concentration of KOH electrolyte, (b) Raman spectra of as-synthesized NiCu MMO under chronoamperometric (−0.4 V vs RHE), (c) HER LSV curves of as-synthesized catalyst using Nafion and Fumion ionomers in 1 M KOH, and (d) initial polarization curves.[34] Copyright 2021, Elsevier

sweep voltammetry, LSV) 곡선을 보여준다. NiCu MMO는 1 M KOH일 때 다른 촉매와 비교하기 위해 동일한 전류 밀도 -10 mA cm^{-2}에서 -200 mV로 우수한 HER 활성을 갖는다. 또한 알칼리 전해질에서 NiCu MMO촉매의 HER 활성은 KOH 농도가 증가함에 따라 증가했다. Fig. 3(b)는 라만 분광법으로 측정한 그래프를 보여준다. 292 cm^{-1} 피크는 $Cu(OH)_2$를 530 cm^{-1} 피크는 $Ni(OH)_2$을 나타내며, HER 반응 경과에 따라 $Cu(OH)_2$ 피크가 $Ni(OH)_2$ 피크보다 더 크게 감소하였다. 이는 각 전위에서 $Ni(OH)_2$ 및 $Cu(OH)_2$가 모두 Ni 및 Cu 금속으로 환원되기 때문이며, $Cu(OH)_2$ 같은 경우 $Ni(OH)_2$보다 더 많이 환원되는 경향을 보였다. NiCu MMO 촉매의 라만 분광법은 $Ni(OH)_2$이 HER 실험 조건에서 최소 30,000초 동안 유지되었다. 이 결과는 촉매가 시간이 경과함에 따라 HER에서 우수한 활성을 나타내는 것을 보여준다. Fig. 3(c)는 나피온과 AEM 수전해용 이오노머인 Fumion 이오노머를 사용하여 코팅된 전극의 HER 성능을 비교하였다. 그 결과 나피온을 사용한 NiCu MMO는 -100 mA cm^{-2}에서 30 mV의 과전압을 나타내었으며 이는 Fumion 이오노머의 비해 나피온을 사용한 촉매의 HER 활성이 더 우수한 것을 보여준다. 이는 AEM 수전해용 이노모머의 연구 개발이 더 수행되어야 한다는 것을 보여준다. Fig. 3(d)는 NiCu MMO 및 Pt/C를 음극 촉매로, Ir 블랙을 양극 촉매로 사용하여 50 °C에 0.1 M 및 1 M KOH 전해질 조건에서의 AEM 수전해 성능을 나타내었다. Ir 블랙을 양극 촉매로, NiCu MMO 촉매를 음극 촉매로 사용한 결과 2 V일 때 1.85 A cm^{-2}의 전류 밀도를 나타내었다. 이는 1 M KOH에서 2 V일 때 2 A cm^{-2}의 전류 밀도를 나타내는 Pt/Ir 촉매보다 우수한 결과를 보였다.

Ahn 그룹은 HER 촉매로서 Ni 나노입자를 기반으로 하는 연구가 수행되었다.[35] 높은 전기화학적 활성을 갖는 촉매를 합성하기 위해 50초 동안 95 V의 조건에서 Ni 입자를 탄소 종이(Carbon paper, CP)에 음극 전착방법을 이용하여 Ni/CP 촉매를 합성하였다.

이때 Ni이 전착된 양은 8.5 μg cm^{-2}로 매우 적은 양이 로딩되었으며, 전착된 Ni은 CP 표면에 균일하게 분포되어 가스 발생 반응을 위한 넓은 표면적을 제공하여 우수한 전기화학적 촉매로 사용되었다. 이후 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry, CV)평가로 Ni/CP촉매와 Ni 나노 입자가 없는 CP의 HER 및 OER 전기촉매 특성을 비교하였다. 이 결과 KOH 전해질 조건에서 Ni/CP 전극은 HER 성능평가에서 -0.70 V @ -59.7 mA cm^{-2}의 과전압을 나타내었다. AEM 전해조 성능 평가에서는 50 ºC의 작동 온도 일 때 1.9 V의 셀 전압에서 150 mA cm^{-2}의 전류 밀도를 나타내었다. 이를 통해 촉매의 양이 적을수록 AEM 전해조의 성능이 우수하며, 촉매의 전기화학적 활성은 전기화학적 표면적과 구조적 결함에 의해 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

현재까지 OER 및 HER 모두에 사용될 수 있는 고효율의 다기능 촉매의 연구는 제한적이다. 최근 비귀금속 Ni과 몰리브덴(Mo)을 통해 합성된 NiMo 산화물이 우수한 HER 및 OER 성능을 보여주는 것을 Chen 그룹을 통해 확인하였다.[36] NH_3/H_2 분위기에서 $NiMoO_4$를 열처리하여 NiMo-NH_3/H_2 HER 촉매를 생성하였으며, 생성된 NiMo-NH_3/H_2 촉매에 Fe을 도핑하여 OER 촉매를 생성하였다. 생성된 촉매는 KOH 전해질 조건에서 107 mV @ 500 mA cm^{-2}의 HER 과전압을 나타낸다. 그리고 OER 반응에서는 244 mV @ 500 mA cm^{-2}의 과전압 값을 나타내어 우수한 OER 활성을 보여준다. AEM 수전해 성능 평가를 위해 촉매들을 각각 전극에 적용하였고, 80 ºC 작동온도일 때 1.57 V의 전지 전압에서 1.0 A cm^{-2}의 전류 밀도와 75.1%의 에너지 변환 효율을 나타내었다. 이 효율은 귀금속 촉매를 포함한 AEM 수전해 시스템 중에서 높은 효율을 나타내었다.

Ni-Fe 금속 기반의 이중층 수산화물 구조체(Layered double hydroxide, LDH) 촉매는 저렴한 비용, 높은 비표면적 및 독특한 전자 분포로 인해 OER의 과전압을 감소시키는 우수한 전기 촉매로 많은 관심을 받고 있다.[37,38] 또 LDH의 입자의 크기가 감소할수록 LDH의 표면적이 증가하고 OH^- 공급을 촉진하기 때문에 OER 활성을 높이며, 또한 촉매층의 막 두께를 줄일

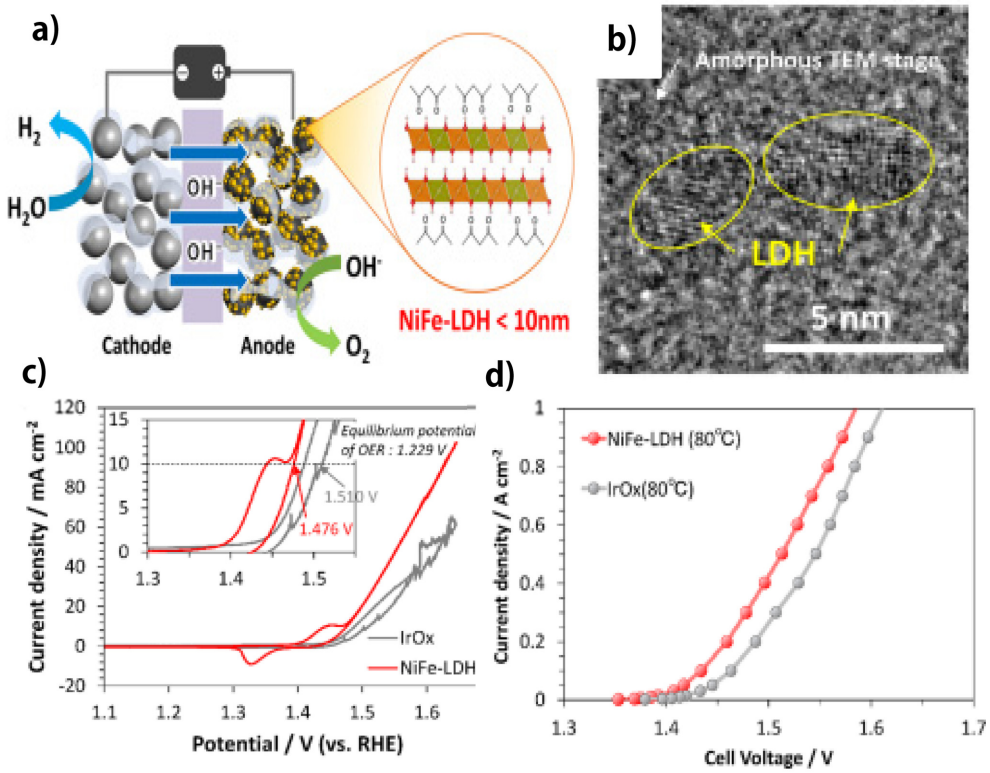

Fig. 4. (a) Schematic diagram of the manufacturing process and structure of the NiFe LDH, (b) HAADF-TEM images of NiFe LDH, (c) OER polarization curves of NiFe LDH and IrO_x, and (d) comparison of current-voltage curves using NiFe LDH and IrO_x in 1 M KOH at 80 °C.[39] Copyright 2020, American Chemical Society

수 있어 저항 손실이 감소한다. 최근 Koshikawa 그룹은 자발적 겔화-해교법(Gelation-deflocculation)을 통하여 금속 수산화물 핵의 농도를 증가시켜 LDH 결정 성장을 억제하며 두께 10 nm 미만의 NiFe LDH 합성하였다.[39]

Fig. 4(a-b)는 생성된 NiFe LDH의 개략도와 투과전자 현미경(Transmission Electron Microscope TEM) 모습을 보여준다. Fig. 4(c)는 NiFe-LDH 및 기존 귀금속 촉매 IrO_x에 대해 얻은 전류-전압 곡선을 보여준다. NiFe-LDH는 247 mV @ 10 mA cm^{-2}의 과전압을 나타내며, 귀금속인 IrO_x의 경우 281 mV @ 10 mA cm^{-2}의 과전압을 나타내어 IrO_x에 비해 우수한 OER 활성을 보여주었다. 이 결과는 NiFe LDH와 같은 비귀금속 기반 OER 촉매에 대해 보고된 연구 중에 가장 낮은 값을 보여준다. Fig. 4(d)는 AEM 전해조에 NiFe LDH를 양극 촉매로 사용하였을 때의 결과값으로, 80 ℃ 작동온도와 1 M KOH에서 1.0 A cm^{-2}의 전류밀도에서 약 1.58 V의 셀전압을 가지며 74.7%의 에너지 변환 효율을 나타내었다. 이 효율은 지금까지 보고된 비귀금속 기반 촉매로 구현된 AEM 전해조 중 높은 값을 나타내며, 기존 IrO_x 귀금속 촉매를 대체할 수 있다.

2.2.2 구리-코발트 기반 촉매

Co 기반 산화물(Co_3O_4)은 알칼리 수전해에서 OER에 전극 촉매로 주로 연구되었다.[40] 이러한 Co_3O_4은 스피넬(spinel) 구조를 가져서 OER반응에 높은 활성, 알칼리성 전해질에서의 높은 안정성, 저렴한 비용, 우수한 전기 전도성과 같은 큰 이점을 가지는 친환경적 촉매이다. Co_3O_4에 촉매 활성을 향상시키기 위해서 Cu를 도핑하였고, 이 결과 Co_3O_4의 스피넬 구조를 활성화시켜 OER 반응에서 더 낮은 과전압을 갖는 촉매가 생성되는 것을 발견하였다.[41] Wu 그룹은 열분해 방법을 이용하여 나노 입자 크기의 $Cu_xCo_3O_4$를 AEM 수전해를 위한 OER 촉매로써 사용하였다.[41] 또한 Co와 Cu의 비율을 조절하여 $Cu_{0.7}Co_{2.3}O_4$의 최적의 OER 촉매를 생성하였고 CV를 통해 촉매의 안정성 또한 뛰어나다는 것을 입증하였다. 이 후 촉매 반응 메커니즘, 안정성, OER 촉매활성 평가 및 수전해 성능을 조사하였다. AEM 전해조에서 25 ℃ 작동온도와 1 M KOH 전해질 조건에서 2 mg cm^{-2}의 $Cu_xCo_3O_4$를 OER 촉매로 3 mg cm^{-2} Pt/C를 HER 촉매로 사용하여 성능을 평가하였다. 실험한 결과 1.8 V의 전압에서 1 A cm^{-2}의 전류밀도 값을 나타냈으며 기존의 Co_3O_4과 비교하여 더 좋은 촉매 활성을 가지는 것을 알 수 있었다.

앞선 연구와 다르게, Pavel 그룹은 Cu, Co 기반 전이 금속을 HER 촉매로 합성하였고, 또 합성된 촉매의 양을 조절하여 AEM 수전해 비용을 절감하였다.[42] 이 실험에서 침전법을 이용하여 생성된 $CuCoO_x$를 OER 촉매로, 전착을 이용하여 생성된 Ni/$CeO_2La_2O_3$/C를 HER 촉매로 사용하였다. K_2CO_3 알칼리 전해질에서 촉매들을 각각 7.4 및 36 mg cm^{-2} 사용하였으며 HER 촉매의 양에 따라 AEM 전기분해의 성능에 대한 영향을 연구하였다. HER 촉매의 양을 0.6에서 7.4 mg cm^{-2}까지 증가함에 따라 저항은 0.218 - 0.132 Ω cm^2로 줄어들며, 셀 전위는 2.1 V에서 2.4 V로 증가한 것을 나타내었다.

2.2.3 그래핀 기반 촉매

최근 그래핀 기반 촉매에 관한 연구는 기존 귀금속 촉매를 대체하기 위한 방법으로 많은 관심을 받고 있다.[43] 이 촉매는 높은 비표면적, 전기화학적 안정성, 높은 전도성 및 저렴한 비용 등 많은 이점을 가진다.[44] 특히, 그래핀 기반에 N (질소), P (인), B (붕소) 등 헤테로 원자를 도핑하여 생성된 비금속 촉매는 귀금속인 Pt/C보다 산소 환원 반응(Oxygen reduction reaction, ORR)이 더 잘 발생하여 많은 연구가 수행되고 있는 중이다.[44,45] 이 촉매는 그래핀에 도핑된 헤테로 원자들의 시너지 효과, 높은 촉매 활성, 우수한 전도성 및 가스의 발생을 위한 다공성 구조 등 많은 이점을 가진다. 최근에 그래핀에 질소를 도핑하여 생성된 비귀금속 촉매는 OER, ORR 이중 기능을 가진 전기 촉매로 합성되었다.[47] Fig. 5는 여러 층의 산화 그래핀

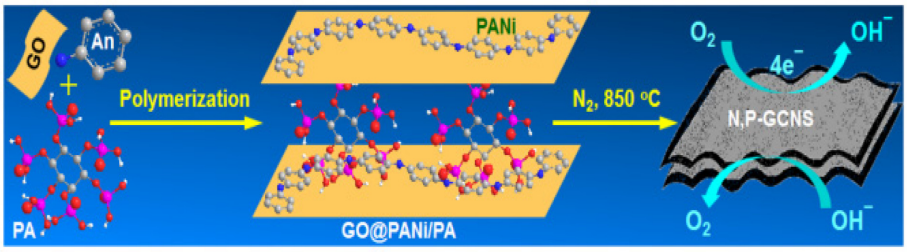

Fig. 5. Schematic diagram of the synthesis process of N,P-GCNS catalyst.[47] Copyright 2015, American Chemical Society

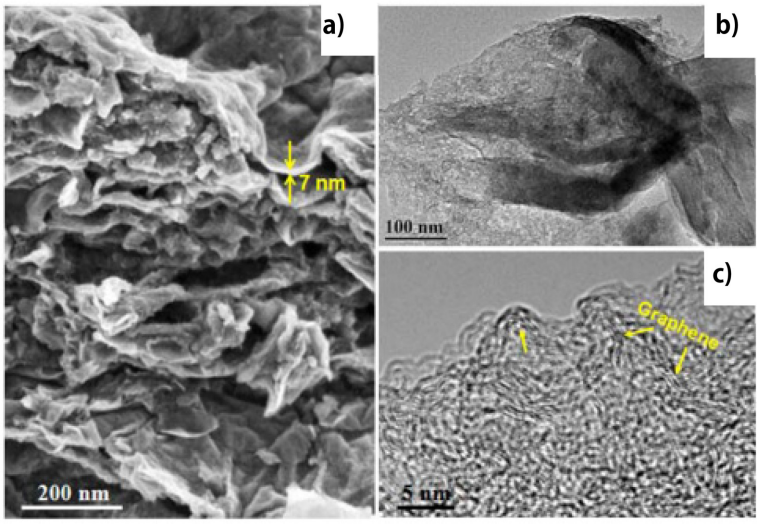

Fig. 6. (a) SEM image of N,P-GCNS, and (b, c) TEM images of sandwich-like structure N,P-GCNS.[47] Copyright 2015, American Chemical Society

(GO), 아닐린(An)을 피트산(PA)을 통해 중합을 하여 폴리 아닐린(PANi)로 생성하고, 열분해 반응으로 여러 층의 다공성 구조를 가진 이중 도핑 된 N,P-그래핀 나노시트(N,P-GCNS) 촉매의 제조 공정 및 구조의 개략도를 나타낸다. Fig. 6은 제조된 N,P-GCNS 촉매의 구조와 화학적 구성을 나타내며, Fig. 6(a)의 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM) 이미지를 통하여 N,P-GCNS 나노시트는 계층적 다공성 구조를 가지며, 넓은 표면적과 기공을 통하여 산소 기체의 수송에 유리한 것을 알 수 있었다. Fig. 6(b-c)는 촉매의 TEM 이미지이며, 이를 통하여 촉매가 여러 층으로 이루어진 다공성 시트형 구조를 가지는 것을 보여준다. 이 독특한 구조는 활성 부위(즉, N 및 P가 도핑된 탄소)가 완전히 노출되며, 이 곳에서 산화환원 반응을 통하여 전자 수송을 촉진할 수 있기 때문에 전기 촉매 응용에 유리한 것을 보여주었다. Fig. 7은 KOH 전해질 조건에서 나타난 촉매의 성능을 나타내었으며, Fig. 7(a)는 N,P-GCNS 및 기타 촉매의 OER 활성을 LSV 곡선을 통하여 나타내었다. N,P-GCNS는 촉매 중에서 가장 빠른 개시 전압과 가장 큰 전류 밀도를 나타내며, OER 활성이 탄소 기반 촉매 중에서 가장 높았다. 이 결과 값은 현재 최고의 OER 귀금속 촉매 중 하나인 RuO_2, Pt/C보다 훨씬 우수한 값을 보여준다. Fig. 7(b)는 질소와 인이 도핑된 탄소입자(N,P-CNS) 촉매와 N,P-GCNS 촉매의 OER Tafel 기울기를 비교하였으며, N,P-GCNS 촉매가 더 작은 Tafel 기울기를 가진 걸 나타냈었다. Fig. 7(c)의 Nyquist 그래프는 N,P-GCNS 촉매의 반원이 가장 작은 직경을 나타내었음을 보여주며, 이를 통해 훨씬 작은 이동 전하 저항과 더 우수한 동역학을 가지고 있음을 알 수 있었다. 생성된 탄소 기반 촉매들의 ORR 및 OER 반응을 Fig. 7(d)에서 비교하였다. N,P-GCNS 촉매가 OER 반응에서 350 mV @ 10 mA cm^{-2} 전류밀도를 나타내고 ORR 반응에서 -3 mA cm^{-2}의 전류밀도에서 가장 낮은 과전압을 나타내어 ORR 및 OER 모든 반응에 대해 가장 우수한 활성을 나타내었다. 그래프에서 나타낸 전류 밀도는 전기화학적 및 광 전기화학적 응용 분야에서 중요하며, 이중 기능 촉매 활성은 OER, ORR 전류 밀도 간의 전위차로 평가된다. N,P-GCNS 촉매의 OER과 ORR의 전위차는 0.71 V이며, 이 결과 값은 비금속 중 최고의 전기 촉매임을 보여준다. 이 우수한 촉매 성능은 도핑된 질소와 인 원자 사이의 시너지 효과를 통한 촉매 표면의 활성점 증가시키고 높은 전도성을 부여하였으며, 그래핀의 층상구조를 통하여 반응물에 충분한 접촉 면적을 제공하고 신속한 가스 수송을 위한 넓은 표면적을 부여했다.

Seetharaman 그룹은 브러쉬 코팅방법으로 그래핀 산화물 기반 Ni 폼 전극을 AEM 전해조에 적용한 연구를 수행하였다.[48] 음극으로 Ni 폼에 Ni/Zn/S 삼원합금을 전착방법으로 사용하였고, 양극은 Ni 폼에 고온에서 산화처리가 된 그래핀 산화물(GO)을 브러쉬 코팅 처리하여 생성하였다. 생성된 전극은 AEM 전해조에서 30 ºC 작동온도와 5.36 M KOH 전해질 조건에서 GO로 코팅된 전극과 코팅되지 않은 전극에 대

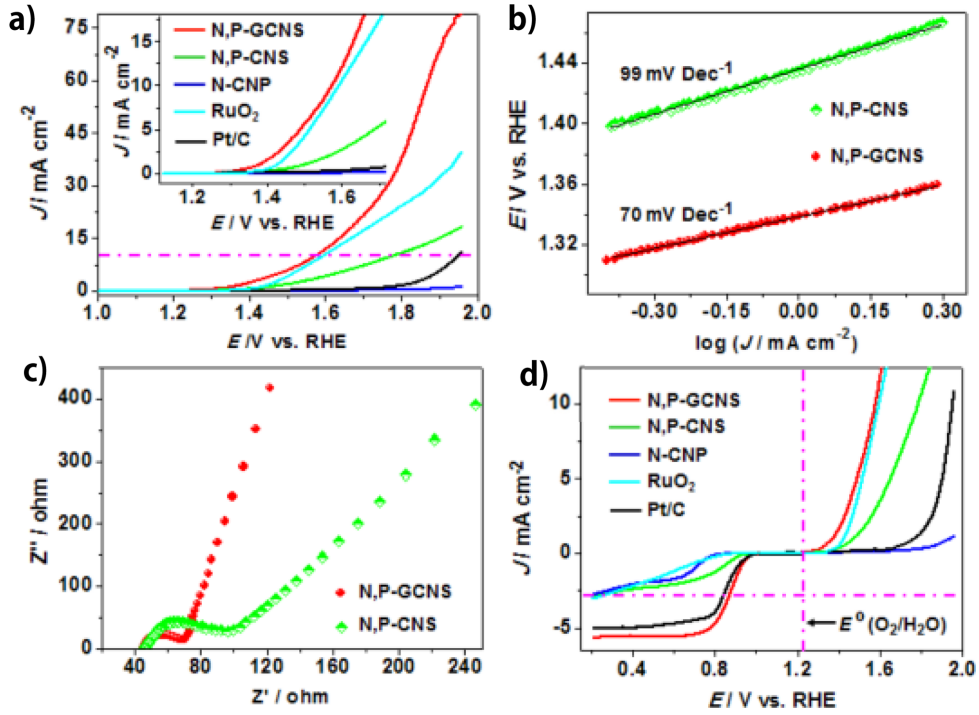

Fig. 7. (a) OER polarization curves of the synthesized catalyst, (b) corresponding Tafel plots of OER current for N,P-CNS and N,P-GCNS, (c) Nyquist diagrams of N,P-GCNS and N,P-CNS, and (d) ORR and OER activity of various bifunctional catalysts.[47] Copyright 2015, American Chemical Society

해 비교하였다. GO로 코팅된 전극과 코팅되지 않은 전극은 2.0 V일 때 각각 90 및 60 mA cm^{-2}의 전류 밀도를 나타내었다. 이를 통해 GO로 코팅된 전극이 전기화학적 활성을 향상 시킨다는 것 알 수 있었다. 또한, 전해조의 작동온도를 올려 80 ºC일 때 같은 전해질을 조건에서 실험 한 결과값은 전압이 1.9 V일 때 513 mA cm^{-2}의 전류밀도로 최대 성능을 나타내었다. 이를 통해, 온도 및 알칼리 용액의 농도가 증가함에 따라 AEM 수전해 성능이 증가하는 것을 알 수 있었다. 추가적으로 전극을 높은 전류 밀도에서 24 시간동안 작동하여 안정성을 검증하였다. GO가 코팅된 촉매 전극은 표면적이 증가하여 전기화학적 특성 개선과 낮은 저항을 나타내었고, 전극의 저항은 온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있었다.

결 론

AEM 전해조는 낮은 비용으로 높은 순도의 수소를 발생하는 재생 에너지 시스템으로써 많은 관심을 받고 있다. 이 시스템은 전기가 공급되면 물을 수소와 산소로 분해하는 무공해 방식으로 녹색 에너지로 분류된다. 이러한 방식은 미래 에너지 자원으로 제공할 수 있는 잠재력이 높지만 아직 개발 초기 단계라서 실제 시스템을 구축하는데 많은 문제점을 갖는다. 특히, 알칼리성 전해질 조건에서 반쪽전지 테스트를 통한 비귀금속 촉매의 HER 및 OER 평가는 많은 연구가 진행되었지만 실제 AEM 수전해에 적용된 사례는 부족하다. 또한 현재까지 AEM 수전해 촉매에 적용하기 위한 알칼리성 매질에서의 대부분의 연구는 OER 전기촉매에 관심을 가졌다. 따라서 본 총설에서는 알칼리성 매질에서 AEM 수전해 촉매에 적용하기 위한 HER 및 OER 용 비귀금속 촉매를 이용한 사례를 소개하였다. 여러 비귀금속 기반 촉매 중에 Ni-Fe 기반 금속이 OER과 HER 활성을 향상시킨 연구가 많이 보고되었다. 이런 Ni-Fe 기반 촉매는 OER 반응에서 대부분 낮은 과전압을 나타내어 귀금속 촉매를 대체할 촉매로 관심을 많이 받고 있다. 또 최근 연구에는 NiFe LDH와 같은 전기촉매의 입자 크기를 줄여 OER 활성을 향상 통하여 과전압을 감소시킨 연구가 수행되었다. Ni-Fe 기반 촉매 이외에도 Co와 Cu 기반 촉매, 그래핀 등 다양한 종류의 비귀금속 촉매를 이용하여 AEM 전해조의 성능을 향상했다. Co, Cu

기반 촉매는 Co_3O_4에 Cu를 도핑하여 촉매의 구조를 활성화시켰고, 이 결과 OER 반응에서 더 낮은 과전압을 갖는 촉매가 합성되었다. 다른 비귀금속 촉매인 그래핀 역시 활성, 안정성, 저렴한 비용 및 OER, ORR 반응을 모두 갖는 이중 기능 촉매 성질을 나타내었으며, 기존 AEM 전기분해 귀금속 촉매의 대안이 될 수 있음을 입증하였다. 향 후 비귀금속 기반의 촉매에 대해 활성 역학, OER 및 HER 반응의 안정성이 추가로 개선된 촉매에 관한 연구가 필요하다.

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (NRF-2019R1l1A3A01041454).

References

1. M. Asif and T. Muneer, Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **11(7)**, 1388-1413 (2007).
2. Z. Zakaria, Siti, K. Kamarudin, K. Anuar, A. Wahid, K. Malaysia, M. Bangi, K. Lumpur, and B.B. Bangi, Fuel cells as an advanced alternative energy source for the residential sector applications in Malaysia, *Int. J. Energy Res.*, **45(4)**, 5032-5057 (2020).
3. A. Manabe, M. Kashiwase, T. Hashimoto, T. Hayashida, A. Kato, K. Hirao, I. Shimomura, and I. Nagashima, Basic study of alkaline water electrolysis, *Electrochim. Acta*, **100**, 249-256 (2013).
4. S. Rau, S. Vierrath, J. Ohlmann, A. Fallisch, D. Lackner, F. Dimroth, and T. Smolinka, Highly efficient solar hydrogen generation-an integrated concept joining III-V solar cells with PEM electrolysis cells, *Energy Technol.*, **2(1)**, 43-53 (2014).
5. X. Shen, X. Zhang, G. Li, T. Tjing Lie, and L. Hong, Experimental study on the external electrical thermal and dynamic power characteristics of alkaline water electrolyzer, *Int. J. Energy Res.*, **42(10)**, 3244-3257 (2018).
6. D.Y.C. Leung, H. Yang, and J. Yan, Novel studies on hydrogen, fuel cell and battery energy systems, *Int. J. Energy Res.*, **35(1)**, 1-1 (2011).
7. R. Rath, P. Kumar, S. Mohanty, Sanjay, and K. Nayak, Recent advances, unsolved deficiencies, and future perspectives of hydrogen fuel cells in transportation and portable sectors, *Int. J. Energy Res.*, **43(15)**, 8931-8955 (2019).
8. J.E. Funk, Thermochemical hydrogen production: past and present, *Int. J. Hydrog. Energy*, **26(3)**, 185-190 (2001).
9. G.W. Crabtree and M.S. Dresselhaus, The hydrogen fuel alternative, *Mrs Bull.*, **33(4)**, 421-428 (2008).
10. P.P. Edwards, V.L. Kuznetsov, W.I.F. David, and N.P. Brandon, Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future, *Energy Policy*, **36(12)**, 4356-4362 (2008).
11. W. Xiang and Y. Chen, Hydrogen and electricity from coal with carbon dioxide separation using chemical looping reactors, *Energy Fuels*, **21(4)**, 2272-2277 (2007).
12. S. K. Ryi, J. Y. Han, C. H. Kim, H. Lim, and H. Y. Jung, Technical trends of hydrogen production, *Clean Technol.*, **23(2)**, 121-132 (2017).
13. S. Park, J. Ryu, and G. Sohn, Techno-economic analysis(TEA) on hybrid process for hydrogen production combined with biomass gasification using oxygen released from the water electrolysis based on renewable energy, *J. Kor. Inst. Gas*, **24(5)**, 65-73 (2020).
14. Z. Zakaria, Z.A. Mat, S.H.A. Hassan, Y.B. Kar, and U.T. Nasional, A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature, *Int. J. Energy Res.*, **44(2)**, 594-611 (2020).
15. I. Vincent and D. Bessarabo, Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **81**, 169 (2018).
16. M. K. Cho, A. Lim, S. Y. Lee, H. Kim, S. J. Yoo, Y. Sung, H. S. Park, and J. H. Jang, A review on membranes and catalysts for anion exchange membrane water electrolysis single cells, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **8(3)**, 183-196 (2017).
17. E. Cossar, A.O. Barnett, F. Seland, and E.A. Baranova, The performance of nickel and nickel-iron catalysts evaluated as anodes in anion exchange membrane water electrolysis, *Catalysts*, **9(10)**, 814 (2019).
18. S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, M. Berrettoni, G. Zangari, and Y. Kiros, Advanced alkaline water electrolysis, *Electrochim. Acta*, **82**, 384-391 (2012).
19. W.B. Han, H.S. Cho, W.C. Cho, and C.H. Kim, Understanding the effect on hydrogen evolution reaction in alkaline medium of thickness of physical vapor deposited Al-Ni electrodes, *KHNES*, **28(6)**, 610-617 (2017).
20. D.M.F. Santos and C.A.C. Sequeira, Hydrogen production by alkaline water electrolysis, *Quim. Nova*, **36(8)**, 1176-1193 (2013).
21. F. Gutiérrez-Martín, A. Ochoa-Mendoza, and L.M. Rodríguez-Antón, Pre-investigation of water electrolysis for flexible energy storage at large scales: The case of the spanish power system, *Int. J. Hydrog. Energy*, **40(15)**, 5544-5551 (2015).
22. S. Oh, J. Yang, C. H. Chu, I. C. Na, and K. Park,

Degradation evaluation of PEM water electrolysis by method of degradation analysis used in PEMFC, *Korean Chem. Eng. Res*., **59(1)**, 1-5 (2021).
23. M. Langemann, D.L. Fritz, M. Müller, and D. Stolten, Validation and characterization of suitable materials for bipolar plates in PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrog. Energy*, **40(35)**, 11385-11391 (2015).
24. Q. Feng, X.Z. Yuan, G. Liu, B. Wei, Z. Zhang, H. Li, and H. Wang, A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies, *J. Power Sources*, **366**, 33-35 (2017).
25. J.C. Ganley, High temperature and pressure alkaline electrolysis, *Int. J. Hydrog. Energy*, **34(9)**, 3604-3611 (2009).
26. A. Ursúa, L.M. Gandía, and P. Sanchis, Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends, *Proc. IEEE*, **100(2)**, 410-426 (2012).
27. P. Millet, N. Mbemba, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, A. Aukauloo, and C. Etiévant, Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives, *Int. J. Hydrog. Energy*, **36(6)**, 4134-4142 (2011).
28. D. Strmcnik, P.P. Lopes, B. Genorio, V.R. Stamenkovic, and N.M. Markovic, Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials, *Nano Energy*, **29**, 29-36 (2016).
29. H.A. Miller, K. Bouzek, J. Hnat, S. Loos, C.I. Bernäcker, T. Weißgärber, L. Röntzsch, and J. Meier-Haack, Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: A review of recent developments in critical materials and operating conditions, *Sustain. Energy Fuels*, **4(5)**, 2114-2133 (2020).
30. M. Gong and H. Dai, A mini review of NiFe-based materials as highly active oxygen evolution reaction electrocatalysts, *Nano Res.*, **8(1)**, 23-39 (2015).
31. D. Xu, M.B. Stevens, M.R. Cosby, S.Z. Oener, A.M. Smith, L.J. Enman, K.E. Ayers, C.B. Capuano, J.N. Renner, N. Danilovic, Y. Li, H. Wang, Q. Zhang, and S.W. Boettcher, Earth-abundant oxygen electrocatalysts for alkaline anion-exchange-membrane water electrolysis: Effects of catalyst conductivity and comparison with performance in three-electrode cells, *ACS Catal.*, **9(1)**, 7-15 (2019).
32. A. Loh, X. Li, O.O. Taiwo, F. Tariq, N.P. Brandon, P. Wang, K. Xu, and B. Wang, Development of Ni-Fe based ternary metal hydroxides as highly efficient oxygen evolution catalysts in AEM water electrolysis for hydrogen production, *Int. J. Hydrog. Energy*, **45(46)**, 24232-24247 (2020).
33. J. Lee, H. Jung, Y.S. Park, S. Woo, N. Kwon, Y. Xing, S.H. Oh, S.M. Choi, J.W. Han, and B. Lim, Corrosion-engineered bimetallic oxide electrode as anode for high-efficiency anion exchange membrane water electrolyzer, *Chem. Eng. J.*, **420**, 127670 (2021).
34. A.Y. Faid, A.O. Barnett, F. Seland, and S. Sunde, NiCu mixed metal oxide catalyst for alkaline hydrogen evolution in anion exchange membrane water electrolysis, *Electrochim. Acta*, **371**, 137837 (2021).
35. S.H. Ahn, B.S. Lee, I. Choi, S.J. Yoo, H.J. Kim, E.A. Cho, D. Henkensmeier, S.W. Nam, S.K. Kim, and J.H. Jang, Development of a membrane electrode assembly for alkaline water electrolysis by direct electrodeposition of nickel on carbon papers, *Appl. Catal. B Environ*., **154**, 197-205 (2014).
36. P. Chen, X. Hu, P. Chen, and X. Hu, High-efficiency anion exchange membrane water electrolysis employing non-noble metal catalysts, *Adv. Energy Mater.*, **10(39)**, 2002285 (2020).
37. M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J.Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, and H. Dai, An advanced Ni−Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation, *J. Am. Chem. Soc*., **135(23)**, 8452-8455 (2013).
38. Z. Qiu, C.W. Tai, G.A. Niklasson, and T. Edvinsson, Direct observation of active catalyst surface phases and the effect of dynamic self-optimization in NiFe-layered double hydroxides for alkaline water splitting, *Energy Environ. Sci*., **12(2)**, 572-581 (2019).
39. H. Koshikawa, H. Murase, T. Hayashi, K. Nakajima, H. Mashiko, S. Shiraishi, and Y. Tsuji, Single nanometer-sized NiFe-layered double hydroxides as anode catalyst in anion exchange membrane water electrolysis cell with energy conversion efficiency of 74.7% at 1.0 A cm^{-2}, *ACS Catal.*, **10(3)**, 1886-1893 (2020).
40. E. Rasten, G. Hagen, and R. Tunold, Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte, *Electrochim. Acta*, **48(25-26)**, 3945-3952 (2003).
41. X. Wu and K. Scott, $Cu_xCo_{3-x}O_4$ $(0 \le x < 1)$ nanoparticles for oxygen evolution in high performance alkaline exchange membrane water electrolysers, *J. Mater. Chem*., **21(33)**, 12344-12351 (2011).
42. C.C. Pavel, F. Cecconi, C. Emiliani, S. Santiccioli, A. Scaffidi, S. Catanorchi, and M. Comotti, Hydrogen production highly efficient platinum group metal free based membrane-electrode assembly for anion exchange membrane water electrolysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53(5)**, 1378-1381 (2014).
43. S. Wang, L. Zhang, Z. Xia, A. Roy, D.W. Chang, J.-B. Baek, and L. Dai, BCN graphene as efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51(17)**, 4209-4212 (2012).
44. Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, Origin of the electrocatalytic oxygen reduction

activity of graphene-based catalysts: A roadmap to achieve the best performance, *J. Am. Chem. Soc*., **136(11)**, 4394-4403 (2014).
45. L. Yang, S. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen, X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma, and Z. Hu, Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Angew. Chem. Int. Ed*., **50(31)**, 7132-7135 (2011).
46. Z.-W. Liu, F. Peng, H.-J. Wang, H. Yu, W.-X. Zheng, and J. Yang, Phosphorus-doped graphite layers with high electrocatalytic activity for the O_2 reduction in an alkaline medium, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50(14)**, 3257-3261 (2011).
47. R. Li, Z. Wei, and X. Gou, Nitrogen and phosphorus dual-doped graphene/carbon nanosheets as bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution, *ACS Catal.*, **5(7)**, 4133-4142, (2015).
48. S. Seetharaman, R. Balaji, K. Ramya, K.S. Dhathathreyan, and M. Velan, Graphene oxide modified non-noble metal electrode for alkaline anion exchange membrane water electrolyzers, *Int. J. Hydrog. Energy*, **38(35)**, 14934-14942 (2013).