

해수 수전해 시스템 및 촉매 연구 개발 동향

정윤성* · Doan Tuan Linh* · Nguyen Ta Nam* · 김태근*,**,†

*충남대학교 에너지과학기술대학원, **충남대학교 사범대학 화학공학교육과
(2023년 10월 11일 접수, 2023년 10월 19일 수정, 2023년 10월 20일 채택)

Research and Development Trends in Seawater Electrolysis Systems and Catalysts

Yoonseong Jung*, Tuan Linh Doan*, Ta Nam Nguyen* and Taekeun Kim*,**,†

*Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

**Department of Chemical Engineering Education, College of Education, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received October 11, 2023; Revised October 19, 2023; Accepted October 20, 2023)

초 록

물의 전기 분해는 효과적인 그린 수소를 생산하기 위한 유망한 기술 중 하나로서 활발한 연구가 이루어지고 있다. 수전해 시스템의 원료로 해수를 직접 사용하게 되면 지구상에 있는 물의 약 97%를 해수가 차지하고 있으므로, 기존 담수 원료의 제한성에 대한 문제를 해결할 수 있다. 동시에 풍부한 부생 원료를 얻을 수 있는데, 그 성분과 pH 환경에 따라 전기 분해 과정에서 생성되는 Cl_2 , ClO^- , Br_2 및 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 등이 대표적이다. 성공적인 해수 수전해 시스템 개발과 이에 필수적인 산소발생반응(oxygen evolution reaction, OER)과 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER) 촉매를 개발하기 위해서는 해수 환경에서 일어나는 반응의 원인과 결과에 대해 파악할 필요가 있다. 따라서 본 논문에서는 해수 수전해 시스템의 반응 메커니즘과 특징 및 애노드와 캐소드 전극에 사용되는 전기화학 촉매들의 연구 개발 동향에 대해 살펴보고자 한다.

Abstract

Water electrolysis is undergoing active research as one of the promising technologies for producing effective green hydrogen. Using seawater directly as a raw material for a water electrolysis system can solve the problem of the limitations of existing freshwater raw materials, as seawater accounts for approximately 97% of the water on Earth. At the same time, abundant by-product materials can be obtained, representative examples of which are Cl_2 , ClO^- , Br_2 , and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ produced during electrolysis, depending on their composition and pH environment. In order to develop a successful seawater electrolysis system and oxygen evolution reaction (OER) and hydrogen evolution reaction (HER) catalysts, it is necessary to understand the causes and consequences of reactions that occur in the seawater environment. Therefore, in this paper, we will investigate the reaction mechanism and characteristics of the seawater electrolysis system as well as the research and development trends of electrochemical catalysts used in anode and cathode electrodes.

Keywords: Hydrogen, Seawater electrolysis, Electrocatalysts

1. 서 론

계속되는 화석에너지 사용으로 인한 연료 고갈과 이산화탄소 등의 온실가스 배출로 인한 기후변화 문제가 심각해지고 있다. 이 문제를 해결하기 위해 우리나라를 포함한 전 세계 195개국은 파리협정(Paris Agreement)을 채택하여 공동 대응하기 위해 노력하고 있다. 우리나라의 경우 2050년까지 탄소 중립 달성을 목표로 탄소중립기본법을 제정하여 2022년 3월 25일부터 시행하고 있으며, 탄소 중립달성

중기 목표인 2030년 국가 온실가스감축목표(nationally determined contribution, NDC)를 2017년 배출량 대비 24.4%에서 2018년 배출량 대비 40%로 대폭 상향한 바 있다. 이에 따라 신재생에너지에 관한 관심이 높아지는 가운데, 수소에너지는 독성이 없고 1 kg당 약 120 MJ (= 33.33 kWh)의 높은 에너지 저장 용량을 가지고 있으며 수력, 풍력, 태양열, 바이오매스 등과 같은 재생에너지원, 석탄, 천연가스 및 원자력 에너지원과 같은 비 재생에너지원 모두에서 생성하는 것이 가능해 유망한 에너지원으로 촉망받고 있다[1,2]. 또한 국제에너지기구(international energy agency, IEA)의 글로벌 수소 리뷰(2022)에 따르면 수소의 수요는 9,100만톤(2019년 기준)에서 9,400만톤(2021년 기준)으로 전 세계 최종 에너지 소비의 약 2.5%에 달하는 수치까지 늘어났으며, 탄소 저 배출 수소 생산을 위한 프로젝트들이 지속적으로 성장하고 있어 모든 프로젝트 실행 시 2030년까지 전기분해를 기반으로

† Corresponding Author: Chungnam National University
Department of Chemical Engineering Education, College of Education, Daejeon 34134, Korea
Tel: +82-42-821-5893 e-mail: taekeun.kim@cnu.ac.kr

Table 1. Types and Characteristics of Water Electrolysis Systems

Type	AWE	PEMWE	AEMWE	SOEC
Electrolyte	Alkaline solution (25~30% KOH)	Proton exchange membrane (Nafion etc.)	Anion exchange membrane	Solid oxide (YSZ etc.)
Operation temperature (°C)	60~80	50~80	50~70	900~1000
Current density (A/cm ²)	< 0.45	1.0~2.0	0.2~0.5	0.3~1.0
H ₂ purity	> 99.8	99.999	99.99	-
Stack lifetime (kh)	55~120	60~100	< 2	-
Ion	OH ⁻	H ⁺	OH ⁻	O ₂ ⁻

하는 수소 생산이 900만톤에서 1,400만톤에 이를 것으로 추측된다[3].

물을 전기분해하여 수소를 생산하는 수전해 기술은 이산화탄소 배출이 없고, 전기에너지에 비해 대량으로 저장이 용이하여 태양광, 풍력발전과 같은 다른 재생에너지원들과 연계할 수 있고 무엇보다 재생 에너지원들의 간헐적 특성으로 인해 불규칙적으로 생산되는 에너지를 수소라는 에너지 캐리어의 형태로 변환하여 장기간, 대용량으로 저장, 수송, 이용할 수 있다는 장점이 있다[4,5].

현재 상용화 및 개발 단계에 있는 수전해 기술들은 여러 종류가 있지만, 대표적으로 전해질의 종류에 따라 크게 세 가지로 분류할 수 있으며, 각각의 종류에 따라 알칼리 수전해(alkaline water electrolysis, AWE), 고분자 전해질막 수전해(polymer electrolyte membrane water electrolysis, PEMWE), 고체산화물 수전해(solid oxide electrolysis cell, SOEC)로 구분이 가능하다. 또한, 고분자 전해질막 수전해는 막의 성질에 따라 양이온교환막 수전해(proton exchange membrane water electrolysis, PEMWE), 음이온교환막 수전해(anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE)로 구분할 수 있다[6-8].

Table 1에서 볼 수 있듯이, 양이온교환막 수전해는 Nafion과 같은 과불화술폰산계 고분자막을 사용하며 애노드에서 생성된 수소 이온(H⁺)이 전해질을 통해 캐소드로 이동한 뒤 전자와 반응하여 수소가 생성되고, 이와 반대로 음이온교환막 수전해는 수산화 이온(OH⁻)이 전해질을 통해 전달되어 반응한다. 양이온교환막 수전해의 경우 크기가 작고 시동 시간이 짧으며 전류 밀도와 수소의 순도가 높다는 장점이 있으나, 강산성 환경 하에서 반응하기 때문에 Pt 계열의 귀금속 촉매가 필요하며 고분자막의 가격 또한 고가라는 단점이 있다. 음이온교환막 수전해의 경우 반대로 알칼리 환경하에서 반응이 일어나기 때문에 상대적으로 저렴한 일반 금속 촉매를 사용할 수 있어 가격 측면에서 장점이 있으나, 아직까지는 양이온교환막 수전해에 비해 낮은 이온 전도도와 안정성 측면에서 단점이 존재한다는 차이점이 있다[9,10].

알칼리 수전해는 앞서 언급한 고분자 전해질막 수전해에 비해 상대적으로 생산되는 수소의 순도가 낮고 전류밀도 또한 낮다는 단점이 있지만, 촉매의 가격이 상대적으로 저렴하고 시스템의 특성상 대용량화가 용이하다는 장점이 있어 수전해가 연구되기 시작한 초반부터 지금까지 상업화 및 연구가 많이 진행되어 가장 안정화된 수전해 방법이라고 할 수 있다[11].

마지막으로 고체산화물 수전해는 산소 이온 전도성을 가진 물질을 전해질로 사용하며 대표적인 물질로 yttria-stabilized zirconia (YSZ)가 사용된다. 고체산화물 수전해는 온도에 따라 전도도가 증가하는 전해질의 성질을 이용한 대표적인 고온 수전해 방법으로도 알려져 있으며 시스템 작동 시에 약 900 °C 이상의 높은 온도로 가열하기 위한 추가적인 열 공급이 필요하다. 이러한 조건으로 인해 전해질 뿐만 아니라 그 외의 구성 요소들 또한 고온에서 충분한 내구성을 가져야 한다는

특징이 있어 두 조건을 만족하는 소재와 공정 설계에 관한 연구들이 진행되고 있으며, 다른 수전해 방법들과 비교하면 상업화나 기술적인 발전이 비교적 덜 진행된 것으로 나타난다[12].

현재 수전해로 생산되는 전 세계 수소 생산 규모는 연간 3만톤으로, 전체 수소 생산량의 약 0.03%라는 낮은 생산 수준을 보여주고 있다[13]. 그 이유로는 화석 연료(USD 0.5~1.7 /kg)에 비해 수전해(USD 3~8 /kg)의 수소 생산 단가가 높다는 점, 담수(freshwater)만을 원료로 사용하여 담수가 부족한 지역에서는 활용하기가 어렵다는 점 등이 있다. 생산 단가와 낮은 생산량 문제를 해결하기 위해 현재는 전기화학 촉매에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 담수에만 의존하는 수전해의 문제 해결에는 바닷물을 직접 원료로 사용하는 해수 수전해(seawater electrolysis) 시스템이 연구되고 있다. 지구상에 있는 물의 약 97%를 차지하고 있는 해수를 수전해 시스템에 사용하게 된다면 특정 지역에 국한되지 않고 상대적으로 무한정에 가까운 수전해 원료를 얻을 수 있게 되지만 바닷물의 pH에 따른 수전해 반응 변화와 바닷물에 존재하는 여러 가지 이온들에 의해 일어나는 반응 등과 같은 문제점들이 존재한다. 그 외에 지역마다 바닷물의 염도와 구성 성분이 조금씩 다르다는 점이 있는데, 이는 직접 그 지역의 바닷물을 수전해 원료로 사용한 연구를 제외하면 대부분의 연구에서 simulated sea salt나 NaCl 용액을 사용하는 것으로 전해질의 pH와 금속 이온 등이 미치는 영향을 가능한 배제하는 경향을 보였다.

따라서 본 논문에서는 해수 수전해 시스템의 특징, 이슈, 연구 동향 및 발전 가능성에 대해 자세히 살펴보고자 한다.

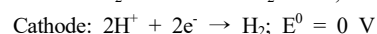
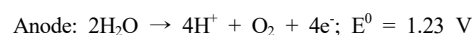
2. 해수 구성 성분 및 전기 분해 반응

2.1. Cl

해수 수전해는 지구상에 풍부하게 존재하는 해수를 수전해의 원료로 사용하여 원료의 제한성 문제를 해결할 수 있는 장점이 있다. 그러나 해수를 직접 사용하는 만큼 그 구성 성분에 따라 부차적인 반응 또한 일어나게 된다.

기본적인 물의 전기분해 반응에서, OER은 HER에 비해 복잡한 반응 메커니즘을 가지며 반응속도 또한 느리기 때문에 상대적으로 큰 과전압(overpotential, η)이 발생하게 된다. 따라서 수전해 셀과 스택의 효율을 높이기 위해 OER 반응에 낮은 과전압을 나타내는 촉매를 사용하는 것이 중요하다.

In acidic media



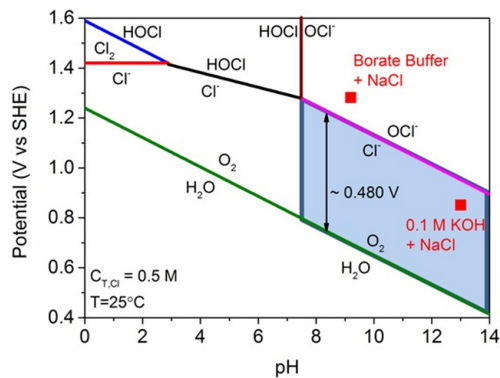
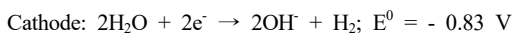
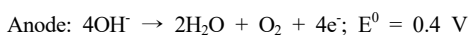


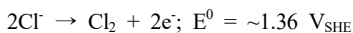
Figure 1. Pourbaix diagram for artificial seawater model (reproduced from [14]).

In alkaline media



그러나, 해수의 산화 환원 반응을 나타낸 Pourbaix diagram (Figure 1)을 보면 4 전자 반응을 하는 OER의 메커니즘보다 2 전자 반응 메커니즘을 가진 염소발생반응(chlorine evolution reaction, CER)이 동역학적으로 더 빠르다. 이 때문에 해수 수전해에서는 각각의 두 반응의 열역학적 전위 차이를 최대화하는 것이 필수적이며, 낮은 pH에서는 CER이, 높은 pH에서는 차아염소산염(CIO⁻) 발생 반응이 OER 반응과 경쟁적으로 발생함을 보여준다. 따라서 해수 수전해의 애노드는 CER 반응을 최소화하기 위해 높은 OER 선택도와 효율을 가지는 촉매를 선정하는 것이 필수적이다.

In acidic media



In alkaline media

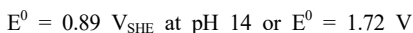


Figure 2에서 확인할 수 있듯이 해수 수전해 반응에서는 알칼리성 pH에서 OER과 CER 사이의 전극 전위차가 0.480 V이며, 산성 pH로 갈수록 전위차가 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 OER 선택도를 높이고 CER에 의한 Cl₂ 및 ClO⁻ 생성을 방지하려면 알칼리성 환경하에서 0.480 V 미만의 과전압을 갖는 애노드 촉매를 선택하는 것이 가장 효율적이며, 각각 다른 pH에서 발생하는 Cl 종의 종류가 다르므로 수전해 시스템의 pH 환경에 따라서 분석 및 개선이 이루어져야 할 것이다.

이처럼 Cl은 해수 내 함량과 더불어 해수의 전기분해 반응에서 가장 큰 영향을 끼친다. 현재까지 해수 수전해 연구에 사용되는 NaCl 용액, 인공 해수(artificial seawater, ASW)와 천연 해수(natural seawater, NSW) 등의 전기분해 반응에서 CER을 억제하기 위한 방법은 크게 3가지가 있다.

- 1) 매우 낮은 전류밀도 (< 1 mA/cm²)에서의 작동
- 2) 애노드를 양이온 교환막(cation exchange membrane, CEM)으로 코팅하여 Cl의 흡착 방지
- 3) CER을 억제하는 특수 촉매 사용

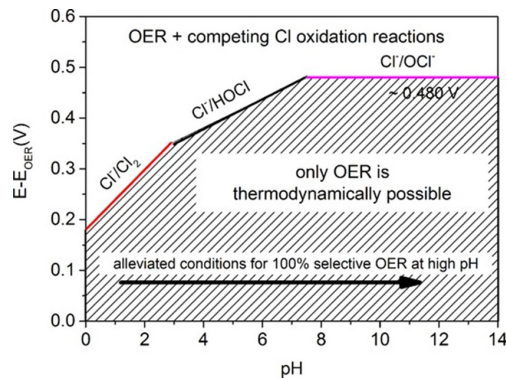


Figure 2. Maximum allowed overpotential of OER electrolyzer catalysts to ensure 100% selective water splitting (reproduced from [14]).

Table 2. Composition and Mass Distribution of Seawater[18]

Element	g/kg of seawater	Dissolved chemical species
Cl	19.162	Cl ⁻
Na	10.679	Na ⁺
Mg	1.278	Mg ²⁺ , MgSO ₄ , MgCO ₃
S	2.680	SO ₄ ²⁻ , NaSO ₄ ⁺
Ca	0.4096	Ca ²⁺
K	0.3953	K ⁺
Br	0.0663	Br ⁻

Abdel-Aal *et al.*의 그룹에서는 1 mA/cm² 미만의 낮은 전류밀도에서 해수 수전해의 CER이 억제되며, 더 높은 전류 밀도 100~1000 mA/cm² 값에서는 CER이 점점 증가하게 되고 이 값을 초과하게 되면 다시 CER이 억제되고 OER이 우세해진다는 연구 결과가 보고되었다 [15]. 그러나 방법 1)은 이론적으로 가능하지만 낮은 전류밀도 하에서의 전기 분해는 경제적, 실용적으로 불가능하여 근본적인 해결책이 될 수 없다. 방법 2)는 CEM을 전극 표면에 코팅하여 애노드의 OER 효율을 향상시키는 방법으로, Balaji *et al.*의 그룹에서는 DuPont사의 과불화술폰산 고분자막(Nafion)을 IrO₂/Ti 전극 위에 코팅하면 해수의 전기분해 반응에서 CEM이 염화물 이온을 애노드 전극 표면으로 밀어내서 100%에 가까운 OER 선택도를 달성할 수 있다는 결과를 보였다 [16]. 다른 방법으로 Li *et al.*의 그룹에서는 NaCl이 포함된 NaOH 전해질에서 애노드와 캐소드 사이에 Nafion 고분자막을 설치하여 Na⁺를 통과시켜 캐소드 쪽에 NaCl 결정을 침전시키는 것으로 Cl의 농도를 줄이는 연구가 보고되었다 [17]. 이 방법은 1)에 비해 효율적일 수 있지만, 고가의 CEM으로 인해 경제적인 측면에서 단점이 존재한다. 마지막으로 방법 3)은 CER을 억제하고 OER의 선택도를 높일 수 있는 전기화학촉매를 채용하는 방법으로 다른 방법들에 비해서 가장 많은 연구가 진행되고 있으며, 현재 연구 단계에서는 장기간 작동 시에 촉매가 비활성화된다는 문제점이 있다.

2.2. Br

Br은 CER과 마찬가지로 같은 2 전자 반응 메커니즘을 가지고 있어 반응 속도 면에서 OER에 비해 우세하다. 또한, pH에 따라 산성 환경에서는 Br₂가, 중성 및 알칼리성 환경에서는 HBrO 및 BrO가 형성된다. 하지만 Cl에 비해 낮은 농도(Table 2)로 분포해 있어 대부분의 연

구에서는 CER을 억제하는 방향으로 중점을 두고 있으며, 산업적인 면에서 소득이나 제약의 용도로 사용되는 Br을 얻으며 동시에 해수를 담수화하기 위해 탄소 전극을 사용하여 해수의 전기화학적 산화를 통해 Br을 생산하는 방법 또한 연구된 바가 있다[19,20].

2.3. Mg, Ca

Mg과 Ca은 해수에 비교적 높은 농도로 분포하고 있다. 해수 수전해에 영향을 끼치는 생성물로는 Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ 등이 있으며 CaCO₃의 침전 또한 수전해 시스템에 문제를 줄 수 있다. 해수 내의 불순물이나 높은 pH에서 형성된 Mg(OH)₂, Ca(OH)₂와 같은 불용성 침전물은 전기화학촉매의 피독을 야기하며 촉매의 성능과 수명을 저하시킨다[21-23]. 또한, 일부 연구에서는 Mg(OH)₂의 침전물이 캐소드의 전극 표면에 부착되어 전극 성능을 감소시킨다는 결과가 보고되었 다[23].

2.4. 기타 요소

앞서 다루었던 해수의 구성 성분 외에도 해수 수전해 연구에 이용 될 애노드 및 캐소드의 분석에서는 선택성과 효율을 정확하게 측정하기 위해 NSW와 최대한 동일한 환경을 가질 수 있도록 실험에 사용되는 전해질 용액에 동일한 양이온 성분을 추가할 필요가 있다. NSW 안에는 Cl, Na 다음으로 Mg²⁺, MgCl₂, Na₂SO₄ 및 CaCl₂ 등의 양이온 및 물질들이 포함되어 있기 때문이다. 실제로 여러 연구에 사용되는 ASW의 국제 표준 모델(D1141-98, ASTM International) 역시 앞서 언급한 양이온 성분들이 포함되어 있다[24]. 이러한 동일 성분의 ASW를 실험에 사용한다면 NSW를 실험에 사용하기에 앞서 더욱 정확한 성능 측정을 할 수 있을 것이다.

3. 해수 수전해 전기화학촉매

3.1. OER 전기화학촉매

기존의 담수 수전해 시스템에서의 OER 전기화학촉매는 높은 효율을 보이는 Ir (IrO₂), Ru (RuO₂) 기반의 귀금속 촉매들이 주로 채택되었다. 그러나 Cl이 포함된 전해질에서는 CER과 OER이 경쟁적으로 일어남에 따라 OER 선택성 측면에서 성능이 떨어진다는 연구 결과가 보고되었다[25,26]. 따라서 많은 연구자들이 Cl을 함유한 해수 전해질 용액에서 CER을 억제하며 OER의 선택도가 높은 새로운 애노드 촉매를 개발하기 위한 노력을 하고 있다. 그 중에서도 전이금속 산화물 (transition metal oxide, TMO)과 수산화물(transition metal (oxy)hydroxide, TMOOH)은 알칼리성 환경에서 촉매 활성 부위의 결합이나 물질의 전자 구조를 조정해주는 격자 산소로 인해 유망한 OER 촉매로 알려져 있다. OER 촉매의 선택도는 금속(Mo, Co, Fe, Ni 또는 Mn)을 도핑하거나 활성 부위의 수를 증가시킴으로써 향상될 수 있으며, 기존 수전해 시스템에 사용되던 귀금속 촉매의 높은 가격을 보완하며 비슷한 성능을 가지도록 다음과 같은 platinum group metal (PGM)-free 촉매들에 관한 연구가 중점적으로 진행 중이다(Table 3).

담수 수전해에서 사용되는 TMOOH 촉매 중 FeOOH (옥시수산화철)기반 촉매는 낮은 가격과 높은 촉매 활성, 화학 조성 변화에 용이하여 효율적인 OER 촉매로 사용되어 왔다. 그러나 순수한 FeOOH는 낮은 전도도와 제한적인 활성 부위 및 OER 중간체에 대한 과도한 흡수 에너지 등과 같은 결함이 존재한다. 이러한 결함들을 보완하기 위해, Wu *et al.*의 그룹에서는 코어-셸 구조의 CoP_x (CoP-CoP₂)를 혼합한 CoP_x@FeOOH를 OER 촉매로 선택하였다[30]. 고전도성의 CoP_x 코어와 OER 활성을 띠는 FeOOH 셸의 조합은 높은 전도도 및 표면적

Table 3. PGM-Free Electrocatalysts – OER

Catalyst	Electrolyte	Overpotential (η)	Tafel slope (mV/dec)	Mass loading (mg/cm ²)	Source of natural seawater	Refs.
Co-Se1 (Co:Se = 1:0.02) mass ratio	1 M KOH	208 mV at 100 mA/cm ²	40.4	2.6		[27]
Fe,P-NiSe ₂ NFs	1 M KOH	370 mV at 500 mA/cm ²	39.5			[28]
NCFPO/C@CC	0.1 M KOH+0.5 M NaCl	300 mV at 10 mA/cm ²	77			[29]
CoP _x @FeOOH	1 M KOH+NSW	283 mV at 100 mA/cm ²	50.3	CoP _x 2.28, FeOOH 1.82	Galveston Bay, Texas, USA	[30]
P-CoZnO-Cu ₂ SeS/NF	1 M KOH+NSW	330 mV at 50 mA/cm ² 500 mV at 100 mA/cm ²	88.95		Yellow Sea in Qingdao, China	[31]
CoMoCH-Cu ₂ SeS/NF	1 M KOH+NSW	326 mV at 100 mA/cm ²	-		Yellow Sea in Qingdao, China	[32]
CoMoCH-Cu ₂ SeS/NF	1 M KOH+NSW	473 mV at 200 mA/cm ²	-		Yellow Sea in Qingdao, China	[32]
(NiFeCoV) ₂	1 M KOH+NSW	299 mV at 100 mA/cm ²	49.51		Japanese sea near Aomori, Japan	[33]
S-NiFe-Pi/NFF	1 M KOH+NSW	241 MV at 100 mA/cm ²	-		Bohai Bay, China	[34]
MnO _x /NiFe-LDH/NF	1 M KOH+NSW	276 mV at 100 mA/cm ²	77	Mass ratio of Ni:Fe:Mn = 39.6:14.2:0.4		[35]
F-FeCoP _v @IF	1 M KOH+NSW	290 mV at 100 mA/cm ²	118			[36]
NMN-NF	1 M KOH+NSW	1560 mV at 100 mA/cm ²				[37]
NiCoHPi@Ni ₃ N/NF	1 M KOH+NSW	396 mV at 100 mA/cm ²				[38]
S-NiMoO ₄ @NiFe-LDH	1 M KOH+NSW	315 mV at 100 mA/cm ²				[39]
Ni ₂ P-Fe ₂ P/NF	1 M KOH+NSW	305 mV at 100 mA/cm ²		15.0		[40]

뿐만 아니라 음전하를 띤 CoP_x 코어가 옥시수산화물 활성종과 OER 중간체 사이의 흡수 에너지를 완화하여 우수한 OER 촉매 활성을 나타냈다. 또한, 열역학적으로 안정된 상태인 CoP_x 코어의 염화물에 대한 화학적 안정성은 해수 수전해에서의 촉매 작용을 더 용이하게 하며, 특히 1 M KOH+NSW 전해질에서 각각 10, 100, 500 mA/cm^2 의 전류 밀도를 달성하기 위해 235, 283, 337 mV의 과전압이 필요했으며 같은 전해질에서 100, 500 mA/cm^2 의 전류 밀도하에서 ClO_2 를 생성하지 않으며 80 h의 가동 시간을 나타냈다.

전이금속 황화물(transition metal sulfides, TMS)과 전이금속 셀레늄화물(transition metal selenide, TMSe)을 기반으로 하는 전이금속 촉매 또한 높은 전기음성도와 유연한 구조 등의 장점을 가지고 있다. 보고된 연구에 따르면 S와 Se를 전이금속으로 도핑하여 제조한 촉매는 수전해의 OER 및 HER 촉매 성능을 향상시킬 수 있음이 증명된 바 있다[41,42]. 이러한 칼코겐 원소(S, Se, Te)와 함께 결합된 화합물을 칼코겐화물(chalcogenides)이라고 하며, 이들은 전자구조적, 화학적으로 조절이 용이하지만 칼코겐 원소 고유의 낮은 전도도와 활성 성분의 용해로 인한 문제가 존재한다. 이 문제를 해결하기 위해 금속 합금이나 코팅에 Mo 원소를 도핑하면 전기 전도도를 향상시킬 수 있으며 NaCl 용액 및 해수에서 부식을 방지하는 성능을 크게 향상시킬 수 있다는 연구 결과를 바탕으로 Yang *et al.*의 그룹에서는 다공성 막돌 형태의 구조를 가진 $\text{CoMoCH-Cu}_2\text{SeS/NF}$ 복합 촉매를 합성하였다[32]. 다공성 막돌형 구조의 상단에 존재하는 nano-flower 형태의 구조는 넓은 표면적을 제공하여 활성 부위, 물질 전달 및 전자 전달 면에서 구조적 장점이 존재했으며, 풍부한 전자를 가진 Mo를 탄산 CoCH에 도핑함으로써 OER의 중간체에 대한 촉매의 흡/탈착 능력을 최적화하여 촉매 자체 성능을 향상시켰다. 또한, NSW 전해질 하에서 CO_3^{2-} 와 MoO_4^{2-} 음이온의 정전기적 반발력으로 인해 Cu_2SeS 활성 촉매층과 Ni foam substrate보다 강한 내부식성을 가져 부식 방지층의 역할을 하며 1 M KOH+NSW 전해질에서 각각 100, 200 mA/cm^2 의 전류 밀도를 달성하는 데 필요한 과전압은 326, 473 mV로 나타났다.

Yang *et al.* 그룹은 다른 전이금속 촉매로 코발트-아연계 산화물/인화물($\text{PCoZnO-Cu}_2\text{SeS/NF}$) 촉매를 제조하였다[31]. 전이금속 인화물(transition metal phosphide, TMP)은 낮은 비용과 높은 전기 전도도 및 부식 저항성으로 인해 유망한 촉매로 인정되어 왔다[43]. 해당 연구에서는 $\text{Cu}_2\text{SeS/NF}$ 의 Cl에 의한 부식 작용을 완화하고 전해질과 가스 확산이 용이하도록 수직으로 얹혀있는 유사 그릴 구조의 나노 시트 형상을 만들고, 이 형상의 Co와 Zn의 층상 이중 수산화물(layered double hydroxides, LDH)인 CoZnLDH 을 $\text{Cu}_2\text{SeS/NF}$ 에 코팅하여 도핑된 Zn과 Co_3^{2-} 음이온의 정전기적 반발력을 통해 활성 물질의 부식을 방지했다. 또한, P-O layer의 형성이 Cl⁻로 인한 부식으로부터 촉매를 보호하며 촉매 활성종의 용해 문제를 방지하는 역할을 하는 것으로 나타났다. 특히 1 M KOH+NSW 전해질에서 각각 50, 100 mA/cm^2 의 전류 밀도를 달성하기 위해 330, 500 mV의 과전압이 필요했으며, 100 mA/cm^2 의 전류 밀도하에서 60 h 이상의 시간 동안 안정된 성능을 보였다.

앞서 언급했던 LDH 중에서도 NiFeLDH는 전극의 안정성과 우수한 OER 활성으로 주목받고 있는 촉매이다[44]. Wang *et al.*의 그룹에서는 NiFe-LDH/NF 전극의 Cl⁻이 포함된 전해질에서 OER의 활성과 부식 안정성을 높이기 위해 MnO_x 를 활성 성분이 아닌 Cl⁻의 수송을 억제하기 위한 투과성 필름의 역할로서 표면에 전착하였다[35]. MnO_x 필름은 전극 표면을 겹겹이 둘러싸 Cl⁻을 차단하는 동시에 H_2O 및 O_2 분자의 침투를 가능하게 한다. 결과적으로 $\text{MnO}_x/\text{NiFe-LDH/NF}$ 복합

촉매는 ASW와 NSW 전해질에서 모두 NiFe-LDH/NF보다 우수한 OER 성능을 나타냈으며, 1 M KOH+NSW 전해질에서 100 mA/cm^2 의 전류 밀도를 달성하기 위해 327 mV의 과전압이 필요했다. 또한, 해당 촉매는 알칼리 환경의 해수 전기 분해의 산화 반응에서 98%의 높은 Faradaic 효율을 나타냈다.

앞서 다룬 촉매들과 같은 맥락으로 OER 성능을 최적화하기 위해서 촉매의 나노 구조화 전략 또한 함께 연구되고 있다. 장기적인 작동 안정성뿐만 아니라 알맞은 전기 전도도 및 넓은 표면적을 위한 촉매 분산의 지지체로 탄소 기반 재료(카본 블랙, 나노 섬유, 그래핀 등), Sn계(antimony tin oxide, ATO), Mo/W 기반의 Ti계 소재들이 보고되고 있다[45-47]. 전도성 산화물 촉매와 지지체 소재와의 상호 작용은 촉매 전반의 성능을 크게 좌우하며, 넓은 범위의 전류 가동 범위 조건에서는 bubble blocking에 의한 과전압을 완화하기 위해 다공성의 NF나 Ti-mesh 기관 등이 널리 사용되고 있다[47]. 또한, Cl⁻에 의한 부식을 방지하기 위해 활성 촉매를 코어-셸 구조로 만들거나 코팅 등의 방법으로 계면 보호층을 감싸 촉매의 내식성을 향상시키는 연구들이 보고되었는데, 이러한 촉매의 내식성 향상은 필연적으로 활성 촉매의 활성 부위를 차단하여 물질 전달 효율을 감소시키게 된다. 따라서 상기의 문제들과 촉매의 수명 및 효율을 최적화하기 위한 내식성-활성 균형을 맞추는 것이 앞으로의 소재 개발에서도 중요한 과제가 될 것이다.

3.2. HER 전기화학촉매

Pt, Pd와 같은 PGM-free 기반의 촉매 및 합금 촉매는 높은 전기 전도도와 우수한 안정성과 촉매 활성으로 HER에 널리 사용된다. 특히 Pt는 volcano plot에서 가장 상단에 위치하여 다른 귀금속 기반의 촉매들보다도 우수한 소재이다[48]. 그러나 좋은 성능에 비해 높은 가격은 수전해 시스템 외에도 PGM 기반 촉매가 활용되는 여러 분야의 대규모 산업화를 불가능하게 한다는 사실 또한 잘 알려져 있다. 해수 수전해에 있어서는 Cl⁻가 Pt 촉매의 용해를 야기할 수 있는데, 한 연구에서는 500~2000 ppm의 Cl⁻ 분포만으로도 전기화학적 활성 표면적(electrochemical active surface area, ECSA)의 손실이 생기며 1~1000 ppm의 염화물 용액에서는 전기화학적으로 증착된 Pt 촉매의 열화가 나타났음이 보고되었다[49]. 상기의 문제들을 해결하기 위해, 일부 다른 전이 금속과 PGM 기반 촉매를 합금화 하여 비용을 낮추고 성능을 향상시키거나, OER 촉매와 마찬가지로 낮은 비용으로 비슷한 성능의 PGM-free 촉매들에 관한 연구가 진행 중에 있다(Table 4).

탄소 지지체 기반의 금속 촉매는 물리화학적 표면 특성을 조절할 수 있고 합성이 간단하여 많은 관심을 받고 있다. Zang *et al.*의 그룹에서는 Ni single atom (Ni-SA) 촉매를 N-도핑된 다공성의 탄소 지지체 위에 형성하여 만들어진 HER 촉매를 보고하였다[50]. 해당 그룹에서는 가장 많이 보고되었던 Metal-N₄ 활성점보다 더 낮은 배위수의 M-N_x (x = 1, 2, 3) 활성점이 HER 촉매 활성에 더 높은 영향을 끼친다는 연구를 바탕으로 Ni-N₄와 Ni-N₃-O₂의 구조가 혼합된 촉매를 만들었다. 전도성의 기관 위에 균일하게 격리된 금속 단일 원자(Co, Ni, Mo 및 W 등)를 갖는 단일 원자 촉매(single atom catalyst, SAC)는 기존 나노 입자 촉매에 비해 더 높은 금속 원자의 이용 효율 및 활성 부위 면적을 가져 효율적인 HER 촉매로 작용한다. 해당 그룹의 Ni-SA/NC 촉매 또한 Ni-nanoparticles (Ni-NP) 촉매(Ni-NP/NC)보다 뛰어난 성능을 나타냈으며, 1 M KOH 및 1 M KOH+NSW 전해질에서 10 mA/cm^2 의 전류 밀도를 달성하기 위해 각각 102, 109 mV의 과전압이 필요했다. 또한, Pt/C 촉매와 비교했을 때에도 Pt/C에 비해 낮은 과전압에서 200 mA/cm^2 이상의 큰 전류 밀도를 전달하는 데 성공

Table 4. PGM-Free Electrocatalysts – HER

Catalyst	Electrolyte	Overpotential (η)	Tafel slope (mV/dec)	Mass loading (mg/cm ²)	Source of natural seawater	Refs.
Co-Se ₄ (Co:Se=1:0.142) mass ratio	1 M KOH	268 mV at 100 mA/cm ²	61.4	18.2		[27]
Fe _x P-NiSe ₂ NFs	1 M KOH	141 mV at 500 mA/cm ²	48.9			[28]
Ni-SA/NC	1 M KOH	346 mV at 200 mA/cm ²	120	0.5	Sentosa beach in Singapore	[50]
NiCoN Ni _x P NiCoN	NSW	165 mV at 10 mA/cm ²	139.2		Galveston Bay, Texas, United States	[51]
CoP _x	1 M KOH+NSW	190 mV at 100 mA/cm ²	71	CoP _x 2.28		[30]
CoZnLDH-Cu ₂ SeS/NF	1 M KOH+NSW	197 mV at 100 mA/cm ²	166.28		Yellow Sea in Qingdao, China	[31]
(NiFeCoV) ₂ S ₂	1 M KOH+NSW	255 mV at 100 mA/cm ²	58.23	12.58	Japanese sea near Aomori, Japan	[33]
F-FeCoP _x @IF	1 M KOH+NSW	90 mV at 100 mA/cm ²	108	5		[36]
NMN-NF	1 M KOH+NSW	188 mV at 100 mA/cm ²				[37]
NiCoHPi@Ni ₃ N/NF	1 M KOH+NSW	182 mV at 100 mA/cm ²				[38]
S-NiMoO ₄ @NiFe-LDH	1 M KOH+NSW	170 mV at 100 mA/cm ²				[39]
Ni ₂ P-Fe ₂ P/NF	1 M KOH+NSW	252 mV at 100 mA/cm ²				[40]

했다.

TMP은 전기음성 원자인 P 원자가 HER 단계에서 양성자와 수소화물의 흡착을 조절하는 역할을 할 수 있어 OER뿐 아니라 HER의 측면에서도 높은 활성을 나타낸다. Wu *et al.*의 그룹에서는 순수 상의 CoP에 비해 더 높은 조성(CoP-CoP₂)으로 촉매의 활성 부위를 더 높였다 [30]. 또한, 전해질과의 접촉 및 반응 면적을 높이는 nano wire-mesh 구조와 친수성의 표면은 전해질의 확산과 H₂를 내보내는 데 용이하여 1 M KOH+NSW 전해질에서 10, 100, 500 및 800 mA/cm²의 전류 밀도를 달성하기 위해 각각 117, 190, 248 및 269 mV의 과전압을 나타내며 다른 촉매(FeOOH, Co(OH)₂)들에 비해 높은 HER 활성을 나타냈다.

다른 전이금속 촉매로 전이금속 질화물(transition metal nitride, TMN) 역시 M-N(금속-질소) 간의 결합으로 인해 금속과 같은 상태로 작용해 높은 전기 전도도와 반응물과의 적절한 결합 에너지를 나타내고 또한 도입된 N 원자가 해수 환경에서 높은 내식성을 가져 해수 수전해 촉매의 소재로서 연구된다. TMN은 다른 전이금속과의 합금이나 이중 원자를 도핑하는 것으로 촉매 성능을 향상시킬 수 있다. Yu *et al.*의 그룹에서는 전도성 Ni_xP microsheat의 양면에 NiCoN 나노 입자를 성장시켜 구성된 샌드위치 형태의 나노 구조의 HER 촉매 (NiCoN|Ni_xP|NiCoN)를 선보였다[51]. 해당 촉매의 구성은 전도성과 내식성이 좋은 NiCoN과 Ni_xP를 선택하여 전해질과 촉매 표면 사이의 전하 전달 효율을 높이고 3차원 샌드위치 형태의 microsheat 배열 형태가 넓은 표면적과 충분한 활성 부위를 제공했으며, 10 mA/cm²의 전류 밀도를 달성하는 데 필요한 과전압은 165 mV로 Pt/C (90 mV)에 비해서는 더 높은 경향을 보였지만 각각의 NiCoN (199 mV), Ni_xP (222 mV) 촉매들에 비해 상당히 낮아진 결과를 나타냈다.

해수의 전기분해 반응에서, CER과 경쟁적인 반응을 하는 OER과 다르게 HER은 경쟁 반응이 존재하지 않는다. 그러나 해수에 존재하는 불순물은 HER 과정 중 불용성 침전물(Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ 등)이 부정적인 영향을 끼칠 수 있기 때문에 해수를 직접 사용하는 시스템의

HER 촉매 소재의 설계에는 이를 고려할 필요가 있다. 앞서 소개한 탄소 지지체 기반의 금속 촉매와 TMP, TMN, TMO 등의 촉매 외에도, 전이금속-탄화물(transition metal carbides, TMC) 촉매나 2차원 TMC 소재인 MXene과 같이 해수 내 불순물에 대한 내성과 우수한 HER 성능을 가진 PGM-free 촉매들이 연구되고 있다.

3.3. Bi-functional 촉매

해수 수전해에 있어 OER과 HER에 대해 모두 좋은 활성을 가지는 촉매는 각각의 반응 특성에 의해 소재를 선정하기에 더 까다롭다. OER은 해수에 존재하는 Cl⁻에 의해 OER과 경쟁적으로 CER이 발생하고 Cl⁻가 촉매의 피독과 활성 부위의 부식을 야기하기 때문에 높은 내식성과 OER 선택성을 필요로 한다. HER의 경우에는 해수의 낮은 전도도로 인해 느려지는 HER kinetics, 그리고 촉매의 성능과 수명을 직접적으로 감소시키는 불용성 침전물의 형성으로 인해 높은 전도도와 넓은 표면적 및 충분한 활성 부위를 제공하는 소재를 선택해야 한다. 따라서 해수 수전해를 위한 bi-functional 촉매의 개발은 각각의 촉매 개발과 비교하면 더욱 어려운 과제가 될 것이다. 최근 OER과 HER에 균형 잡힌 활성을 가지는 것으로 보고된 bi-functional 촉매들은 Table 5에 정리되어 있다.

PGM-free 촉매 중 TMSe은 물의 해리 반응에 사용되는 촉매 활성 종으로 산화된 표면을 형성하여 OER과 HER의 precatalyst로 사용된다. 그러나 앞서 언급한 것처럼 낮은 전기 전도도와 수전해 과정에서의 촉매 활성 물질의 용해 문제가 존재한다. Chang *et al.*의 그룹에서는 NiSe₂에 Fe와 P를 이중 도핑하여 OER과 HER에 활성을 가지는 Fe_xP-NiSe₂ NFs 촉매를 개발하였다[28]. Fe의 도핑은 TMSe 촉매의 전기 전도도를 향상시키는 역할을, P의 도핑은 P-O passivation layer를 형성하여 Cl⁻에 대한 내식성과 Se의 용해를 방지하는 역할을 했다. 실험 결과 NSW를 전해질로 사용한 수전해 시스템에서 1.8 V에서 0.8 A/cm²의 전류 밀도로 200 h 이상의 가동 시간을 기록했으며, 실험 결과와 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT)에 의하면

Table 5. PGM-Free Bi-Functional Catalysts

Catalyst	OER overpotential (η) (mV at 100 mA/cm ²)	HER overpotential (η) (mV at 100 mA/cm ²)	Mass loading (mg/cm ²)	Refs.
Fe,P-NiSe ₂ NFs	370 at 500 mA/cm ²	141 at 500 mA/cm ²		[28]
(NiFeCoV) ₂	299	255	12.58	[33]
F-FeCoP _x @IF	290	90	5.0	[36]
NiCoHPi@Ni ₃ N/NF	396	182		[38]
S-NiMoO ₄ @NiFe-LDH	315	170		[39]
Ni ₂ P-Fe ₂ P/NF	305	252		[40]

Fe-dopant가 HER의 활성 부위인 반면, Fe-dopant와 인접한 Ni 원자가 OER의 촉매 활성의 중심인 것으로 밝혀졌다.

지난 몇 년간 새로운 수전해 시스템의 촉매로 고 엔트로피 물질 (high-entropy material, HEM)이 큰 관심을 받고 있다. HEM은 4-5개의 균일하게 분포된 주요 원소들로 인해 반응 특성 및 활성 조절 면에서 기존의 촉매들에 비해 더 많은 가능성을 가지고 있다. 특히 이 다중 원소들 간의 시너지에 의한 촉매 효과는 OER 뿐만 아니라 HER 활성을 증가시키기 위한 반응 중간체에 대한 최적의 adsorption energy를 가지는 것을 가능하게 하는 것으로 알려져 있다. 최근 Feng *et al.*의 그룹에서는 TMS 촉매를 기반으로 한 고 엔트로피의 (NiFeCoV)₂ 다공성 nanosheet 형태의 촉매를 제조하였다[33]. 실험 결과 1 M KOH+NSW 전해질에서 100 mA/cm²의 전류 밀도를 달성하는 데 필요한 OER, HER의 과전압은 각각 299, 255 mV였으며, 실제 해수 수전해 시스템에서는 10, 100 mA/cm²의 전류 밀도에서 각각 1.50, 1.77 V의 셀 전압이 필요했다. 해당 연구에서는 OER 전후의 O 1 s 피크를 비교 분석한 결과, Ni, Fe, Co가 OER의 활성 부위로 나타났고, V는 OER의 실제 활성 부위의 역할을 하지 않았으나 높은 원자가 전자를 갖는 V 중의 도입이 촉매의 고유 활성과 촉매 반응의 kinetics를 향상시키는 것을 보고되었다. 결과적으로 TMS의 S와 V는 촉매의 활성 조절에 필수적인 역할을 한다는 사실이 나타났으며, 친수성을 띠는 다공성 nanosheet 형태의 구조는 풍부한 활성 부위 제공과 물질 전달 효율을 높이는 역할을 했다.

4. 결 론

본 논문에서는 수전해 시스템의 종류와 기본 원리, 해수의 구성 성분에 의한 전기 분해 반응 메커니즘, 구성 성분들이 수전해 시스템에 끼치는 영향과 그에 따라 각각의 OER, HER 전기화학촉매 선정에 고려해야 할 점들 및 최근의 연구 개발 동향에 대해 살펴보았다. OER 촉매의 경우 해수 내 Cl에 의해 경쟁적으로 일어나는 CER이 OER 효율을 낮추기 때문에 CER을 억제하고 Cl에 의한 부식에 내성을 가지는 소재를 선정하는 것이 필수적이며, HER 촉매의 경우 Cl에 의한 경쟁적인 반응이 일어나지 않는 대신 불용성 침전물로 인한 성능 및 수명이 저하되는 문제가 있어 표면적이나 촉매의 활성 부위 노출을 최대화할 수 있는 촉매를 선정하는 것이 유리한 것으로 나타났다. PGM-free 기반 촉매 연구에서는 TMO, TMS, TMP 및 TMN 등의 전이 금속 화합물 촉매나 single-atom, LDH, 금속 도핑 촉매 등 소재를 기반으로 성능을 높이거나 코어-셸 구조, 샌드위치 구조 및 nanosheet 등과 같은 구조를 형성하여 물질 전달, 표면적 및 활성 부위 노출을 향상시키는 연구들이 보고되었다. 앞으로도 이처럼 지속적인 성능 향상을 위한 소재 및 구조에 관한 연구와 개발이 이루어질 것으로 예상

되며, 향후 PGM 기반 촉매를 대체할 수 있도록 NSW에서의 반응 특성과 침전물의 제어 등에 관해서도 꾸준한 연구가 필요할 것이다.

감 사

본 연구는 한국연구재단 생애초기연구사업 (NRF-2017R1C1B5018325) 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, and O. M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, 15072-15086 (2019).
2. B. L. Salvi and K. A. Subramanian, Sustainable development of road transportation sector using hydrogen energy system, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **51**, 1132-1155 (2015).
3. Global Hydrogen Review 2022, *Glob. Hydrog. Rev. 2022* (2022).
4. M. A. Pellow, C. J. M. Emmott, C. J. Barnhart, and S. M. Benson, Hydrogen or batteries for grid storage? A net energy analysis, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 1938-1952 (2015).
5. J. Gorre, F. Ruoss, H. Karjunen, J. Schaffert, and T. Tynjälä, Cost benefits of optimizing hydrogen storage and methanation capacities for Power-to-Gas plants in dynamic operation, *Appl. Energy*, **257**, (2020).
6. S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, D. G. Bessarabov, and P. Millet, Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 26036-26058 (2020).
7. M. El-Shafie, Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review, *Results Eng.*, **20**, 101426 (2023).
8. A. Buttler and H. Spliethoff, Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **82**, 2440-2454 (2018).
9. H. Lee, B. Lee, M. Byun, and H. Lim, Economic and environmental analysis for PEM water electrolysis based on replacement moment and renewable electricity resources, *Energy Convers. Manag.*, **224**, 113477 (2020).
10. M. N. I. Salehmin, T. Husaini, J. Goh, and A. B. Sulong, High-pressure PEM water electrolyser: A review on challenges and mitigation strategies towards green and low-cost hydrogen production, *Energy Convers. Manag.*, **268**, 115985 (2022).
11. M. David, C. Ocampo-Martínez, and R. Sánchez-Peña, Advances in alkaline water electrolyzers: A review, *J. Energy Storage*, **23**,

- 392-403 (2019).
12. D. Henkensmeier, M. Najibah, C. Harms, J. Žitka, J. Hnát, and K. Bouzek, Overview: state-of-the art commercial membranes for anion exchange membrane water electrolysis, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, **18**, (2021).
 13. IEA (2021), *Hydrogen*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/hydrogen> (n.d.).
 14. F. Dionigi, T. Reier, Z. Pawolek, M. Gliech, and P. Strasser, Design criteria, operating conditions, and nickel-iron hydroxide catalyst materials for selective seawater electrolysis, *ChemSusChem*, **9**, 962-972 (2016).
 15. H. K. Abdel-Aal, K. M. Zohdy, and M. A. Kareem, Hydrogen production using sea water electrolysis, *Open Fuel Cells J.*, **3**, 1-7 (2010).
 16. R. Balaji, B. S. Kannan, J. Lakshmi, N. Senthil, S. Vasudevan, G. Sozhan, A. K. Shukla, and S. Ravichandran, An alternative approach to selective sea water oxidation for hydrogen production, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1700-1702 (2009).
 17. P. Li, S. Wang, I. A. Samo, X. Zhang, Z. Wang, C. Wang, Y. Li, Y. Du, Y. Zhong, C. Cheng, W. Xu, X. Liu, Y. Kuang, Z. Lu, and X. Sun, Common-ion effect triggered highly sustained seawater electrolysis with additional NaCl production, *Research*, **2020**, 1-9 (2020).
 18. F. T. Mackenzie, R. H. Byrne, and A. C. Duxbury, Seawater | Composition, Properties, Distribution, & Facts, Encyclopedia Britannica, Accessed 5 Oct. 2023, <https://www.britannica.com/science/seawater>.
 19. Y. Chen and R. Compton, Direct electrochemical analysis in seawater: evaluation of chloride and bromide detection, *Chemosensors*, **11**, (2023).
 20. Q. Wang, J. Wu, G. Zhao, Y. Huang, Z. Wang, H. Zheng, Y. Zhou, Y. Ye, and R. Ghomashchi, Monitor application of multi-electrochemical sensor in extracting bromine from seawater, *R. Soc. Open Sci.*, **6**, (2019).
 21. L. Yu, Q. Zhu, S. Song, B. McElhenny, D. Wang, C. Wu, Z. Qin, J. Bao, Y. Yu, S. Chen, and Z. Ren, Non-noble metal-nitride based electrocatalysts for high-performance alkaline seawater electrolysis, *Nat. Commun.*, **10**, 1-10 (2019).
 22. Q. Lv, J. Han, X. Tan, W. Wang, L. Cao, and B. Dong, Featherlike NiCoP holey nanoarrays for efficient and stable seawater splitting, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3910-3917 (2019).
 23. C. Carré, A. Zanibellato, M. Jeannin, R. Sabot, P. Gunkel-Grillon, and A. Serres, Electrochemical calcareous deposition in seawater. A review, *Environ. Chem. Lett.*, **18**, 1193-1208 (2020).
 24. A. V. Takaloo, M. R. Daroonparvar, M. M. Atabaki, and K. Mokhtar, Corrosion behavior of heat treated nickel-aluminum bronze alloy in artificial seawater, *Mater. Sci. Appl.*, **2**, 1542-1555 (2011).
 25. J. S. Ko, J. K. Johnson, P. I. Johnson, and Z. Xia, Decoupling oxygen and chlorine evolution reactions in seawater using iridium-based electrocatalysts, *ChemCatChem*, **12**, 4526-4532 (2020).
 26. S. Wang, M. Wang, Z. Liu, S. Liu, Y. Chen, M. Li, H. Zhang, Q. Wu, J. Guo, X. Feng, Z. Chen, and Y. Pan, Synergetic function of the single-atom Ru-N₄ site and Ru nanoparticles for hydrogen production in a wide pH range and seawater electrolysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 15250-15258 (2022).
 27. Y. Zhao, B. Jin, Y. Zheng, H. Jin, Y. Jiao, and S. Z. Qiao, Charge state manipulation of cobalt selenide catalyst for overall seawater electrolysis, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1-9 (2018).
 28. J. Chang, G. Wang, Z. Yang, B. Li, Q. Wang, R. Kulliev, N. Orlovskaya, M. Gu, Y. Du, G. Wang, and Y. Yang, Dual-doping and synergism toward high-performance seawater electrolysis, *Adv. Mater.*, **33**, 1-10 (2021).
 29. H. J. Song, H. Yoon, B. Ju, D. Y. Lee, and D. W. Kim, Electrocatalytic selective oxygen evolution of carbon-coated Na₂Co_{1-x}Fe_xP₂O₇ nanoparticles for alkaline seawater electrolysis, *ACS Catal.*, **10**, 702-709 (2020).
 30. L. Wu, L. Yu, B. McElhenny, X. Xing, D. Luo, F. Zhang, J. Bao, S. Chen, and Z. Ren, Rational design of core-shell-structured CoPx@FeOOH for efficient seawater electrolysis, *Appl. Catal. B Environ.*, **294**, 120256 (2021).
 31. L. Yang, Y. Zhao, L. Zhu, and D. Xia, Rational construction of grille structured P-CoZnO-Cu₂SeS/NF composite electrocatalyst for boosting seawater electrolysis and corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.*, **631**, 157541 (2023).
 32. L. Yang, D. Lu, L. Zhu, and D. Xia, Construction of Mo doped CoMoCH-Cu₂SeS/NF composite electrocatalyst with high catalytic activity and corrosion resistance in seawater electrolysis: A case study on cleaner energy, *J. Clean. Prod.*, **413**, 137462 (2023).
 33. C. Feng, M. Chen, Y. Zhou, Z. Xie, X. Li, P. Xiaokaiti, Y. Kansha, A. Abudula, and G. Guan, High-entropy NiFeCoV disulfides for enhanced alkaline water/seawater electrolysis, *J. Colloid Interface Sci.*, **645**, 724-734 (2023).
 34. S. Song, Y. Wang, X. Tian, F. Sun, X. Liu, Y. Yuan, W. Li, and J. Zang, S-modified NiFe-phosphate hierarchical hollow microspheres for efficient industrial-level seawater electrolysis, *J. Colloid Interface Sci.*, **633**, 668-678 (2023).
 35. Z. Wang, C. Wang, L. Ye, X. Liu, L. Xin, Y. Yang, L. Wang, W. Hou, Y. Wen, and T. Zhan, MnO_xFilm-Coated NiFe-LDH nanosheets on Ni foam as selective oxygen evolution electrocatalysts for alkaline seawater oxidation, *Inorg. Chem.*, **61**, 15256-15265 (2022).
 36. J. Zhu, J. Chi, T. Cui, L. Guo, S. Wu, B. Li, J. Lai, and L. Wang, F doping and P vacancy engineered FeCoP nanosheets for efficient and stable seawater electrolysis at large current density, *Appl. Catal. B Environ.*, **328**, 122487 (2023).
 37. Y. Li, X. Wu, J. Wang, H. Wei, S. Zhang, S. Zhu, Z. Li, S. Wu, H. Jiang, and Y. Liang, Sandwich structured Ni₃S₂-MoS₂-Ni₃S₂@Ni foam electrode as a stable bifunctional electrocatalyst for highly sustained overall seawater splitting, *Electrochim. Acta*, **390**, 138833 (2021).
 38. H. Sun, J. Sun, Y. Song, Y. Zhang, Y. Qiu, M. Sun, X. Tian, C. Li, Z. Lv, and L. Zhang, Nickel-cobalt hydrogen phosphate on nickel nitride supported on nickel foam for alkaline seawater electrolysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 22061-22070 (2022).
 39. H. Wang, L. Chen, L. Tan, X. Liu, Y. Wen, W. Hou, and T. Zhan, Electrodeposition of NiFe-layered double hydroxide layer on sulfur-modified nickel molybdate nanorods for highly efficient seawater splitting, *J. Colloid Interface Sci.*, **613**, 349-358 (2022).
 40. L. Wu, L. Yu, F. Zhang, B. McElhenny, D. Luo, A. Karim, S. Chen, and Z. Ren, Heterogeneous bimetallic phosphide Ni₂P-Fe₂P as an efficient bifunctional catalyst for water/seawater splitting, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2006484 (2021).
 41. B. Chakraborty, R. Beltrán-Suito, V. Hlukhyy, J. Schmidt, P. W. Menezes, and M. Driess, Crystalline copper selenide as a reliable non-noble electro(pre)catalyst for overall water splitting, *ChemSusChem*,

- 13, 3222-3229 (2020).
42. H. He, L. Zeng, X. Peng, Z. Liu, D. Wang, B. Yang, Z. Li, L. Lei, S. Wang, and Y. Hou, Porous cobalt sulfide nanosheets arrays with low valence copper incorporated for boosting alkaline hydrogen evolution via lattice engineering, *Chem. Eng. J.*, **451**, 138628 (2022).
43. Z. Zhao, J. Sun, and X. Meng, Recent advances in transition metal-based electrocatalysts for seawater electrolysis, *Int. J. Energy Res.*, **46**, 17952-17975 (2022).
44. Y. Liu, X. Liang, L. Gu, Y. Zhang, G. D. Li, X. Zou, and J. S. Chen, Corrosion engineering towards efficient oxygen evolution electrodes with stable catalytic activity for over 6000 hours, *Nat. Commun.*, **9**, 1-10 (2018).
45. S. Chen, J. Duan, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, Nitrogen and oxygen dual-doped carbon hydrogel film as a substrate-free electrode for highly efficient oxygen evolution reaction, *Adv. Mater.*, **26**, 2925-2930 (2014).
46. F. Sun, G. Wang, Y. Ding, C. Wang, B. Yuan, and Y. Lin, NiFe-based metal-organic framework nanosheets directly supported on nickel foam acting as robust electrodes for electrochemical oxygen evolution Reaction, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1-11 (2018).
47. F. Dionigi and P. Strasser, NiFe-based (oxy)hydroxide catalysts for oxygen evolution reaction in non-acidic electrolytes, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1600621 (2016).
48. A. B. Laursen, A. S. Varela, F. Dionigi, H. Fanchiu, C. Miller, O. L. Trinhammer, J. Rossmeisl, and S. Dahl, Electrochemical hydrogen evolution: Sabatiers principle and the volcano plot, *J. Chem. Educ.*, **89**, 1595-1599 (2012).
49. A. Lam, H. Li, S. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, S. Wessel, and T. T. H. Cheng, Ex situ study of chloride contamination on carbon supported Pt catalyst, *J. Power Sources*, **205**, 235-238 (2012).
50. W. Zang, T. Sun, T. Yang, S. Xi, M. Waqar, Z. Kou, Z. Lyu, Y. P. Feng, J. Wang, and S. J. Pennycook, Efficient hydrogen evolution of oxidized Ni-N₃ defective sites for alkaline freshwater and seawater electrolysis, *Adv. Mater.*, **33**, 1-8 (2021).
51. L. Yu, L. Wu, S. Song, B. McElhenny, F. Zhang, S. Chen, and Z. Ren, Hydrogen generation from seawater electrolysis over a sandwich-like NiCoN|NixP|NiCoN microsheet array catalyst, *ACS Energy Lett.*, **5**, 2681-2689 (2020).

Authors

Yoonseong Jung; B.Sc., Graduate Student, Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; dbstjd1845@naver.com

Tuan Linh Doan; M.Sc., Graduate Student, Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; doantuanlinh2712@gmail.com

Ta Nam Nguyen; M.Sc., Graduate Student, Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; namnguyenkhtn@gmail.com

Taekeun Kim; Ph.D., Associate Professor, Department of Chemical Engineering Education, College of Education, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; taekeun.kim@cnu.ac.kr