

PEM 수전해에서 정지횟수가 성능 감소에 미치는 영향

추천호 · 양종원 · 나일채* · 박윤진†

(주)ETIS

10122 경기도 김포시 고천읍 풍곡리 431-1

*주)CNL Energy

57922 전남 순천시 매곡동 315

(2023년 1월 6일 접수, 2023년 2월 27일 수정본 접수, 2023년 2월 28일 채택)

Effect of Number of Shutdown on the Decrease of Performance in PEM Water Electrolysis

Cheunho Chu, Jongwon Yang, Ilchai Na* and Yoonjin Park†

ETIS Co, Punggok-ri, Gochon-eup, Gimpo-si, Gyeonggi-Do, 10122, Korea

*CNL Energy, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

(Received 6 January 2023; Received in revised form 27 February 2023; Accepted 28 February 2023)

요 약

태양광과 풍력발전의 잉여전기를 공급받아 수전해를 구동하는 경우 날씨 변동에 따라 구동과 정지를 반복해야 한다. 수전해를 구동하다 정지하면 잔류 수소와 산소에 의해 PEM 연료전지와 같은 상태가 되고, 구동 중 형성된 수전해의 높은 전위 때문에 전극과 고분자막이 정지 중에도 열화될 가능성이 높다. 본 연구에서는 PEM 수전해가 구동/정지 반복과정에서 전극과 고분자막의 열화가 얼마나 진행되는지 확인하고자, 144시간 동안에 구동/정지 횟수를 변화시키며 성능 감소를 측정하였다. 전극 촉매 활성면적 변화와 고분자막의 수소투과도와 불소유출속도 등을 분석해 전극과 고분자막의 특성 변화를 측정했다. 전체적으로 정지 횟수가 증가할수록 PEM 수전해 성능이 감소했다. 144시간동안에 5회 정지했을 때 IrO_x 촉매 활성이 30% 이상 감소하였고, 수소투과도는 80% 증가해서 전극과 고분자막이 모두 열화됨을 확인했다.

Abstract – In the case of driving water electrolysis by receiving surplus electricity from solar and wind power generation, operation and stopping must be repeated according to weather fluctuations. When the PEMWE (Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis) is driven and stopped, the PEM fuel cell is in the same state as the PEM fuel cell due to the residual hydrogen and oxygen, and the high potential of the water electrolysis formed during operation is highly likely to cause degradation of the electrode and membrane even during stopping. In this study, in order to check how much degradation of the electrode and membrane progresses during the repeated driving/shutdown process of PEM water electrolysis, the performance decrease was measured by changing the number of driving/shutdown for 144 hours. Changes in electrode catalyst active area, hydrogen permeability and fluorine emission rate of membranes were analyzed to measure changes in the properties of electrodes and polymer membranes. Overall, the PEMWE performance decreased as the number of stops increased. When stopped 5 times in 144 hours, the IrO_x catalyst activity decreased by more than 30%, and the hydrogen permeability increased by 80%, confirming that both the electrode and the membrane were deteriorated.

Key words: PEM water electrolysis, Degradation, Durability, Shutdown, Membrane, Electrode

1. 서 론

현재 생산되는 수소는 대부분 화석연료를 원료로 사용함으로써 생산과정에서 탄소를 배출하는 문제점이 있다. 물을 원료로 수소를

생산하는 수전해(Water Electrolysis) 방법이 탄소 배출 없는 친환경 방법이며서 국내외에서 주목받고 있다. 유럽에서는 신재생에너지인 태양광과 풍력발전의 대용량 잉여전기를 장기간 저장하는 방법으로 수전해 방법이 제일 적합한 방법으로 보고, 수전해 방법이 활발히 연구개발 되어 실증 단계에 이르렀다[1].

여러 수전해 방법 중에 PEM(Proton Exchange Membrane) 수전해는 양성자 교환 막을 사용해 물을 전기분해하여 양극에서는 산소가 발생하고, 음극에서는 수소가 발생한다. PEM 수전해는 과불소술폰산(PFSA)으로 대표되는 양이온교환 고분자 막을 사용하는 점

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pudlepark@hanmail.net

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

에서 PEM 연료전지와 유사하다. PFSA 막의 낮은 가스투과도와 높은 이온전도도, 고압 구동의 장점으로 인해 PEM 수전해의 컴팩트 디자인, 높은 전류밀도($> 2 \text{ A/cm}^2$), 높은 효율, 빠른 응답이 가능하게 되었다[2-6]. 그러나 PEM 연료전지는 내구성이 낮은 문제점이 시장 확산에 장애가 되고 있다. PEMFC 내구성에 제일 많은 영향을 주는 요소는 고분자막과 전극이다. 고분자 막은 라디칼에 의한 전기 화학적 열화와 수축/팽창에 의한 기계적 열화가 내구성 감소의 주 원인이고[7,8], 전극은 전극 촉매의 용해와 입자성장 등에 의한 활성면 적 감소가 내구성 감소의 주 원인이다[9,10]. 고분자막의 화학적 열화는 OCV와 같은 높은 전위에서 열화속도가 높고, 전극 촉매의 열화도 높은 전압에서 전압 변화사이클에 의해 열화속도가 가속화된다[11]. PEM 수전해에서 50~65 °C에서는 IrO_2 전극 촉매 열화가 PEM 수전해 셀의 내구성에 주로 영향을 주었고, 80 °C에서는 고분자막과 전극열화가 비슷하게 진행되어 구동한지 144시간 만에 성능이 초기의 약 1/3로 감소하였다[12].

태양광과 풍력발전의 잉여전기를 공급받아 수전해를 구동하는 경우 날씨 변동에 따라 구동과 정지를 반복해야 한다. 수전해를 구동하다 정지하면 잔류 수소와 산소에 의해 PEM 연료전지와 같은 상태가 되고, 구동 중 형성된 수전해의 높은 전위 때문에 전극과 고분자막이 정지 중에도 열화될 가능성이 높다[13].

본 연구에서는 PEM 수전해가 구동/정지 반복과정에서 전극과 고분자막의 열화가 얼마나 진행되는지 확인하고자, 144시간 동안에 구동/정지 횟수를 변화시키며 성능 감소를 측정하였다. 전극 촉매 활성면적 변화와 고분자막의 수소투과도와 불소유출속도 등을 분석해 전극과 고분자막의 내구성에 미치는 구동/정지의 영향을 파악하고자 하였다.

2. 실험

2-1. PEM 수전해 실험

Anode는 IrO_2 를 Cathode는 Pt/C 전극 촉매를 사용해서 스프레이 방법으로 Nafion 212 고분자막(두께 50 μm)에 접합해 제조한 막전극합체(MEA, CNL Energy Co., Korea)를 수전해셀에 체결하여 실험했다. Ti 소재로 만든 분리판에 물질확산을 위한 다공성 티타늄 층(Porous Titanium Layer, PTL)은 Anode에 탄소재질 가스 확산층(Gas Diffusion Layer, GDL)은 Cathode에 사용한 수전해 셀(CNL Energy Co., Korea)를 사용했다. Anode에 증류수를 일정한 유속으로 순환시켰고, 셀의 온도를 80 °C로 제어한 상태에서 수전해 실험을 진행하였다. 일정 전류를 공급하면서 전압 변화를 측정하는 Power supply (Sorensen, DCS20-60E, U.S.A.)에 의해 수전해 MEA를 활성화하고 I-V 성능을 측정하였다. 일정 전류에서 수전해 셀의 전압변화를 측정하면서 일정 시간 간격(24시간 간격, 48시간 간격, 72시간 간격)마다 I-V 성능을 측정하고 PEMFC 조건에서 CV (Cyclic voltammetry), LSV(Linear sweep voltammetry)를 측정해 전극과 고분자막의 열화(Degradation)를 분석하였다. 성능 평가시간은 총 144시간으로 24시간 간격 정지 실험은 5회 정지, 48시간 간격 실험은 2회 정지, 72시간 간격 실험은 1회 정지 후 성능 평가한 것이다. 그리고 고분자막의 열화를 확인하기 위해 144시간 구동 중에 발생한 불소이온 농도를 Anode 순환 증류수를 채취해 분석했다.

2-2. 평가 및 분석

수소투과전류밀도(Hydrogen Crossover Current Density, HCCD)는 연료전지 스테이션에서 Potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 LSV 방법으로 측정해 비교하였다. LSV는 60 °C RH 100%에서 Cathode와 Anode에 각각 수소(40 mL/min)와 질소(200 mL/min)를 공급하고, Scan rate는 1 mV/sec로 0~0.4 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다[7].

전극활성면적(Electrochemical Surface Area, ECSA)도 연료전지 스테이션에서 수전해 셀을 연결하고 Potentiostat을 이용한 CV 방법으로 측정하였다. CV는 LSV와 동일하게 온도 및 습도를 조절하고 가스를 주입하여, scan rate는 30 mV/sec로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 14 cycle 후 측정된 값을 택했다. IrO_2 전극의 CV를 가스를 교환하면서 각각 측정해 ECSA를 산출했다.

고분자 막 열화속도를 불소유출속도(Fluoride Emission Rate, FER)로 확인하였는데, 수전해 구동과정 중에 순환 증류수를 채취하여 TISAB (Total Ionic Strength Adjuster Buffer) 용액과 1:1 비율로 혼합한 후 ISE Meter(Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)로 불소이온농도를 분석하였다.

열화된 MEA 단면과 고분자막의 성분분석은 SEM-EDS (Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, JSM-7100F, JEOL)를 통해 관찰하였다. Au 코팅으로 15 mA에서 120초 진행하였으며, beam 전위는 5~15 kV 범위에서 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

일정 전류로 144시간 동안 수전해 구동 중 정지 횟수에 따른 전압 변화를 Fig. 1에 나타냈다. 일정 전류는 초기 1.8 V 전압을 갖는 전류로 하였고, 온도는 80 °C로 MEA 열화 속도를 가속화해 짧은 시간 내에 성능변화를 비교하고자 하였다. 5회 정지한 경우 144시간 후 전압이 2.3 V까지 상승해서 셀의 성능이 1, 2회 정지한 경우보다 2배이상 감소했음을 알 수 있다. 정지 후 성능 측정을 위해 활성화하는 과정에서 성능이 회복되어 전압이 감소했다 다시 일정 전류를 가하면 전압이 상승하는 사이클을 반복하는데, 사이클 회수가 증가할수록 전압이 상승하는 경향을 보이고 있다. 5회 정지의 경우 마지막 정지 후 전압 상승이 급격하게 일어나 누적된 MEA 열화 영

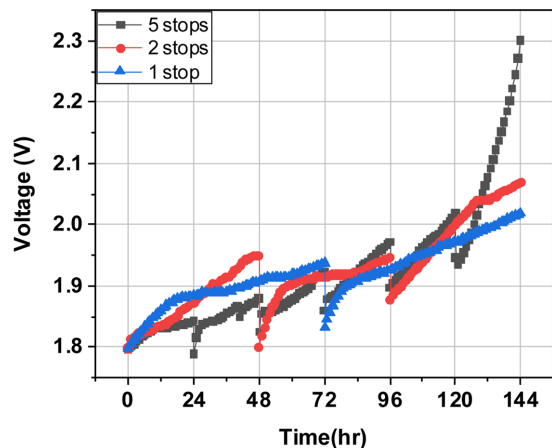


Fig. 1. Comparison of voltage variation of PEMWE according to number of stops during constant current operation.

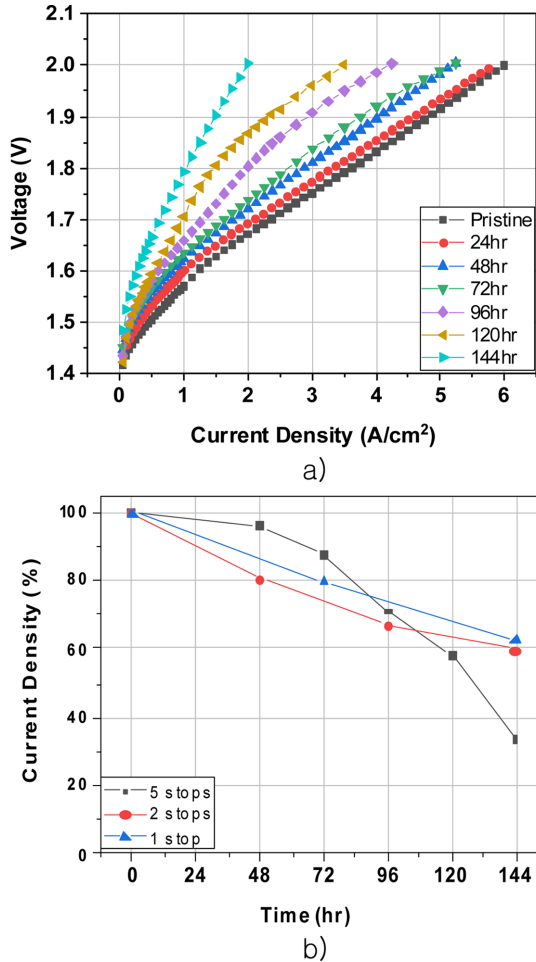


Fig. 2. Variation of I-V performance a) I-V of 5 stops cell b) current densities at 2.0 V according to number of stops.

향이 반영된 결과로 판단된다. Fig. 1을 통해 전체적으로 정지 횟수가 증가할수록 내구성이 감소함을 확인하였다.

정지 후 I-V 성능 측정된 결과를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2(a)는 5회 정지한 실험과정에서 I-V 성능 변화를 나타낸 것이고, Fig. 2(b)는 2.0 V에서 전류밀도를 각 정지횟수 별로 나타내 비교한 것이다. 전체적으로 구동시간이 경과할수록 MEA성능이 감소함을 I-V 성능 상에서 볼 수 있고, 전압 상승 그래프와 같이 정지 횟수가 5회 반복 되었을 때 I-V 성능 감소가 급격히 발생 했음을 나타냈다. 5회 정지한 실험의 I-V 성능 곡선을 자세히 보면 전류밀도가 0.2 A/cm² 이하인 전극 활성을 나타내는 구간에서 기울기 변화가 심하게 나타나 전극 촉매의 열화를 볼 수 있고, 고분자막의 성능을 나타내는 구간 (0.5~2.0 A/cm²)에서도 기울기 변화가 심해 고분자막도 열화가 발생했음을 보이고 있다. 정지 횟수가 증가함에 따라 MEA 열화가 급속히 증가하는 것은, PEM 수전해를 정지하면 PEM 연료전지 OCV 상태와 유사해지기 때문이다. 수전해 구동을 정지 하면 OCV가 형성되고 Cathode의 전위가 상승하여 1.0V 이상의 전위가 72시간 이상 유지된다[13]. Anode 전위도 정지하면 감소하지만 1.2~1.3 V를 계속 유지한다. 이와 같이 높은 전위에서 전극 촉매들은 용해/석출되어 전극열화가 진행되고, 막을 투과하는 산소와 수소에 의해 막중의 Pt상에서 라디칼을 형성해서 막을 열화시키는 것으로 판단된다 [14,15].

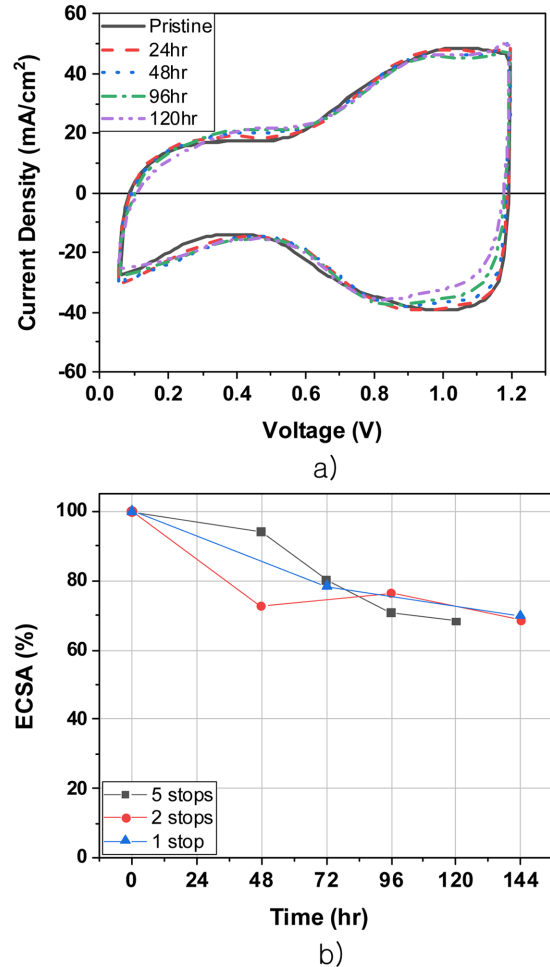


Fig. 3. Cyclic voltammetry of IrO₂ electrode of a) CV of 5 stops cell b) comparison of electrochemical surface area of IrO₂ according to number of stops.

정지 후 Anode 전극의 CV 분석한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3(a)는 5회 정지한 실험과정에서 CV변화 변화를 나타낸 것이고, Fig. 3(b)는 Anode 촉매 IrO₂의 ECSA를 각 정지횟수 별로 나타내 비교한 것이다. 전체적으로 구동시간이 경과할수록 ECSA가 감소함을 볼 수 있다. 5회 정지한 실험의 마지막 CV는 MEA 열화가 심하게 되어 불안정한 데이터여서 포함시키지 않았다. 실험완료 후 ECSA가 30% 이상 감소하였다. DOE PEM 연료전지 전극 촉매 가속 내구성 평가 종료 기준 40%보다는 작지만[11], PEM 수전해에서 전극 열화속도가 매우 높음을 알 수 있다. 구동을 정지하고 활성화 과정과 CV 과정 I-V 성능 측정과정에서 전압변화(부하변화)가 전극 촉매 열화의 원인[11] 이었고, 정지 중에 높은 전위 그리고 물과 산소의 접촉은 IrO₂를 전기화학적으로 열화시킬 수 있는 충분한 조건[16]이 되었기 때문이라고 판단한다.

정지 후 고분자막의 LSV와 수소투과 전류밀도(HCCD) 분석한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4(a)는 5회 정지한 실험과정에서 LSV 변화를 나타낸 것이고, Fig. 4(b)는 LSV에 의해 구한 HCCD를 각 정지횟수 별로 나타내 비교한 것이다. 1회 정지한 실험은 수소투과도 증가가 미미하고 2회와 5회 정지 실험에서 수소투과도 증가가 확연히 보인다. 정지 시 Cathode 전압이 상승해 1.0 V이상의 전위가 유지되면서 라디칼 발생속도가 상승해 막이 열화되어 얇아지면

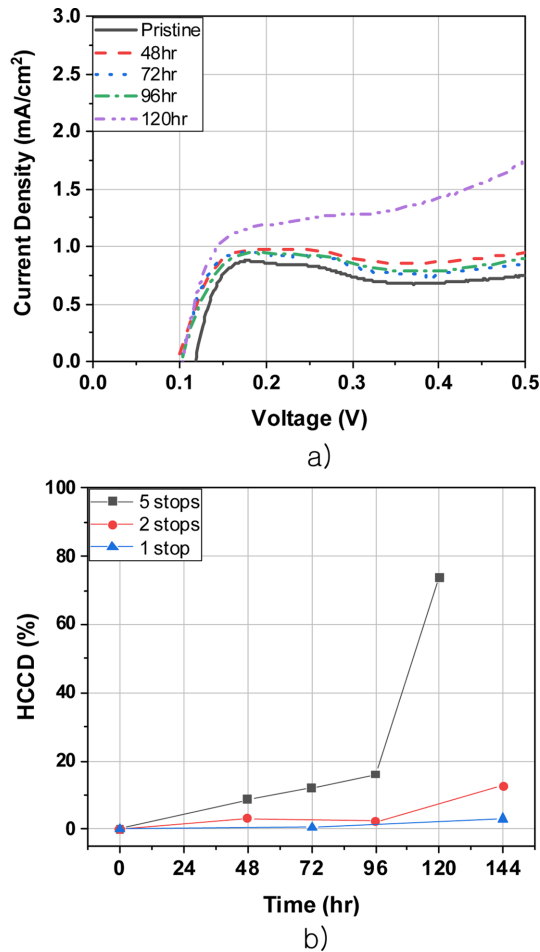


Fig. 4. Linear Sweep Voltammetry of MEA a) LSV of 5 stops cell b) comparison of electrochemical surface area of IrO_2 according to number of stops.

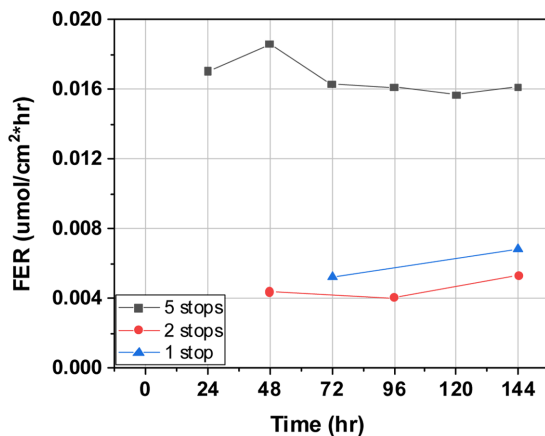


Fig. 5. Comparison of Fluoride Emission Rate of MEA according to number of stops.

서 수소투과도가 증가한 것이다[17,18]. 라디칼 발생 반응은 Pt 입자가 있어야하는데, Cathode에서 용해된 Pt 이온이 막 내부로 이동해 수소와 만나 환원되어 석출된 것이다.

구동과정에서 증류수 중의 불소 이온농도를 측정해 불소 유출 속도(FER)를 비교하여 Fig. 5에 나타냈다. FER은 막 열화속도를 직접

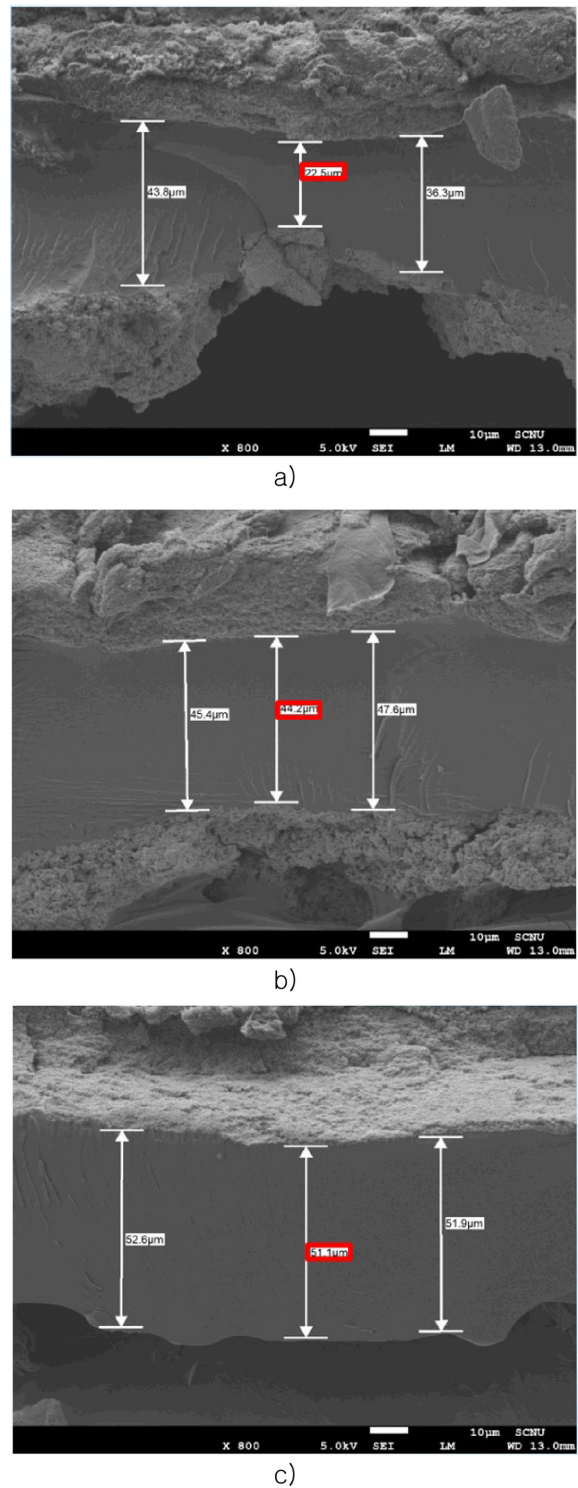


Fig. 6. SEM image of cross section of MEA after durability test with a) 5 stops b) 2 stops c) 1 stop.

적으로 보인 것인데 24시간 간격으로 정지/성능 측정을 반복한 경우 FER이 $0.015 \mu\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{hr}$ 이상으로 PEM 연료전지의 전기화학적 가속 열화 실험(OCV Holding)과 비슷한 정도로 열화속도가 높다. 48시간 간격 정지 실험에서도 FER이 서서히 증가하고 있어 Fig. 4에서 HCCD가 증가하는 경향과 잘 맞음을 확인하였다.

고분자막의 단면을 SEM 분석해 Fig. 6에 나타냈는데 5회 정지한

Table 1. Elements in membranes after 144 hours operation with 5 stops

Elements	Weight composition (%)	Atomic composition (%)
C	32.45	44.31
O	5.69	5.83
F	55.39	47.82
S	3.50	1.79
Ir	1.20	0.10
Pt	1.77	0.15
Total	100.00	100.00

시편의 막 두께가 22.5~43.8 μm , 2회 정지 막 두께는 44.2~47.6 μm 로 감소했지만 1회 정지 막은 거의 감소하지 않았다. 정지 횟수가 증가할수록 막 열화속도가 증가해 막 두께가 감소하고 수소투과도가 증가했음을 확인 한 것이다.

5회 정지한 고분자막의 SEM-EDS 분석 결과에서 고분자막 내부에 Pt와 Ir이 각각 1.77, 1.2 wt% 있음을 Table 1에 나타냈다. 촉매가 전극 층에서 용해되어 막 내부에 비교적 많은 양이 석출되었음을 확인한 것이다. 석출된 촉매 상에서 수소와 산소가 반응하여 라디칼을 발생하고, 이 라디칼이 막을 공격해 막이 얇아지고 그래서 수소투과도가 증가하고 불소유출량도 증가한 것이다.

4. 결 론

PEM 수전해 구동과정에서 정지 횟수가 내구성에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험을 진행하였다.

일정 전류로 144시간 동안 수전해 구동 중 정지 횟수에 따른 전압 변화를 측정하였는데, 5회 정지한 경우 144시간 후 전압이 초기 1.8 V에서 2.3 V 까지 상승하면서 셀의 성능이 1, 2회 정지한 경우보다 2배 이상 감소하였다. 5회 정지한 Anode 촉매 IrO_2 의 활성면적이 120시간 내구평가 후 30% 이상 감소하였고, Pt와 Ir이 각각 1.77, 1.2 wt% 막 내부에 존재해 Cathode와 Anode에서 모두 촉매가 용해되어 막 내부로 이동해 석출되었음을 확인하였다.

석출된 Pt 상에서 산소 라디칼이 발생되어 고분자막을 열화시켜 정지 횟수가 많은 MEA에서 불소 유출속도가 높았으며, 5회 정지 MEA에서 0.015 $\mu\text{mol/hr}\cdot\text{cm}^2$ 이상의 높은 값을 보였다. 144시간 구동 중 5회 정지한 MEA의 막 두께가 초기의 45~88%로 감소하여 수소투과도를 초기보다 80% 증가시켰다.

PEM 수전해 셀의 구동과정에서 잦은 정지/시동은 전극 촉매와 고분자막을 열화시켜 셀의 내구성을 감소시킴을 확인하였다.

References

- Alexander, B. and Hartmut, S., "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).
- Ju, H. K., Badwal, S. and Giddey, S., "Comprehensive Review of Carbon and Hydrocarbon Assisted Water Electrolysis for Hydrogen Production," *Appl. Energy*, **231**(1), 502-533(2018).
- Kumar, S. S. and Himabindu, V., "Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis-A Review," *Mater. Sci. for Energy Technol.*, **2**(3), 442-454(2019).
- Grigoriev, S. A., Millet, P. and Fateev, V. N., "Evaluation of Carbon-supported Pt and Pd Nanoparticles for the Hydrogen Evolution Reaction in PEM Water Electrolysers," *J. Power Sources*, **177**(2), 281-285(2008).
- Millet, P., Ngameni, R., Grigoriev, S. A., Mbemba, N., Brisset, F., Ranjbari, A. and Etiévant, C., "PEM Water Electrolyzers: From Electrocatalysis to Stack Development," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(10), 5043-5052(2010).
- Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. and Stolten, D., "A Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**(12), 4901-4934(2013).
- Kim, T. H., Lee, J. H., Cho, G. J. and Park, K. P., "Degradation of Nafion Membrane by Oxygen Radical," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(6), 597-601(2006).
- Lee, H., Kim, T. H., Sim, W. J., Kim, S. H., Ahn, B. K., Lim, T. W. and Park, K. P., "Pinhole Formation in PEMFC Membrane After Electrochemical Degradation and Wet/dry Cycling Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(2), 487-491(2011).
- Oh, H. S., Nong, H. N., Reier, T., Bergmann, A., Gliech, M., Teschner, D. and Strasser, P., "Electrochemical Catalyst-Support Effects and Their Stabilizing Role for IrO_x Nanoparticle Catalysts during the Oxygen Evolution Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, **138**(38), 12552-12563(2016).
- Siracusano, S., Baglio, V., Dijk, N. Van., Merlo, L. and Aricò, A. S., "Enhanced Performance and Durability of Low Catalyst Loading PEM Water Electrolyser Based on a Short-side Chain Perfluorosulfonic Ionomer," *Appl. Energy*, **192**(15), 477-489(2017).
- U. S. DOE Fuel Cell Technologies Office, Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Section 3.4 Fuel Cells, p. 1(2016).
- Yoo, D. G., Kim, S. M., Hwang, B. C., Oh, S. H. and Park, K. P., "Effect of Operation Temperature on the Durability of Membrane and Electrodes in PEM Water Electrolysis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **61**(1), in print (2023).
- Dodwell, J., Maier, M., Majasan, J., Jervis, R., Brett, D. J. L. and Hinds, G., "Open-circuit Dissolution of Platinum from the Cathode in Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysers," *J. Power Sources*, **498**, 229937(2021).
- Oh, S. H., Lim, D. H. and Park, K. P., "Durability Evaluation of PEMFC Electrode Using Oxygen as Cathode Gas," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(1), 11-15(2021).
- Song J. H., Kim S. H., Ahn B. K., Ko J. J. and Park K. P., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 68-72(2013).
- Bessarabov, D., Wang, H., Li, H. and Zhao, N., "PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications," Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2015.
- Lee, H., Kim, T. H., Son, I. J., Lee, J. H., Lim, T. W. and Park, K. P., "Effect of Temperature on Electrochemical Degradation of Membrane in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(4), 441-445(2009).
- Rakowsky, C., Reimer, U., Wippermann, K., Carmo, M., Lueke, W. and Stolten, D., "An Analysis of Degradation Phenomena in Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis," *J. Power Sources*, **326**(15), 120-128(2016).

Authors

Cheunho Chu: CEO; ETIS Co; Gyeonggi-Do 10122, Korea; cch1005@etis.re.kr

Jongwon Yang: Researcher; ETIS Co; Gyeonggi-Do 10122, Korea; yjw1117@etis.re.kr

Ilchai Na: CEO; CNL Energy; Jeonnam 57922, Korea; la3840@cnl.co.kr

Yoonjin Park: Researcher; ETIS Co; Gyeonggi-Do 10122, Korea; yjp1009@etis.re.kr