

알칼리 수전해 수소제조기의 이온 교환막 변화 분석

변창섭¹, 임수곤², 김수곤¹, 신훈규^{1,a}

¹ 포항공과대학교 나노기술집적센터

² 이엠코리아주식회사

A Study on the Variation of Anion Exchange Membrane of Hydrogen Generator of Alkaline Electrolysis

Chang-Sub Byun¹, Soo-Gon Lim², Su-kon Kim¹, and Hoon-kyu Shin^{1,a}

¹ National Center for Nanomaterials Technology, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

² EM KOREA Co., Ltd., Changwon 642-090, Korea

(Received June 13, 2013; Revised June 22, 2013; Accepted June 24, 2013)

Abstract: We investigated the variation of anion exchange membrane of hydrogen generator of alkaline electrolysis. We detected the variation of elements and change of anion exchange membrane using EDS and FE-SEM. We detected two different sites of membrane because of different structure of membrane. Sp_1 shows that the distribution ratio of C, O, Al is 98% very higher than Sp_2 of 78%. Especially, the main elements of STS316 which is P, S, Fe, Ni were more detected at Sp_2 than Sp_1 . We think that this result depends on the structure of membrane. This also affect the resistance, lifetime of membrane and decrease the efficiency of hydrogen production. We hope that this article is a foundation of developing of hydrogen production technology.

Keywords: Hydrogen generator, Alkaline electrolysis, Anion exchange membrane, KOH, EDS

1. 서 론

화석 연료의 고갈과 지구온난화는 개인의 문제를 벗어난 인류가 직면한 문제로 21세기의 화두가 되고 있다. 전 세계의 모든 나라는 이 문제를 극복하고자 대체에너지 기술개발에 총력을 기울이고 있다.

수소에너지는 연료고갈과 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 분야로 대체에너지로서 각광을 받기 시작하고 있다.

알칼리 수전해 수소제조시스템은 양극과 음극 사

이에 이온교환막을 삽입하고 알칼리 용액 (KOH, NaOH) 을 주입하고 양극에 일정한 전압과 전류를 흐르게 하여 수소를 제조하게 된다. 일반적인 알칼리 수전해법 원리는 아래 그림 1과 같다 [1,2].

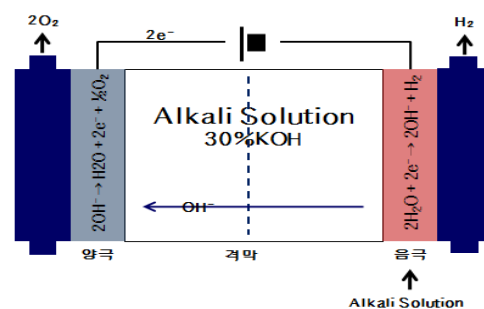


Fig. 1. Principle of alkaline electrolysis.

a. Corresponding author; shinhk@postech.ac.kr

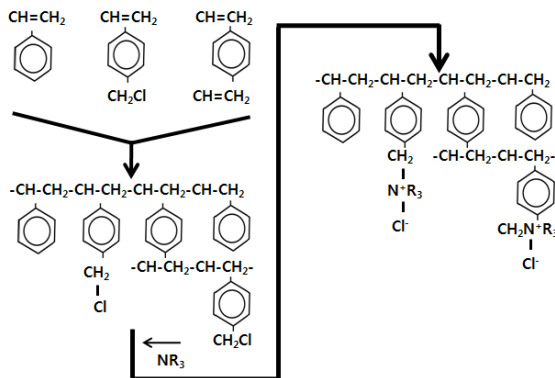
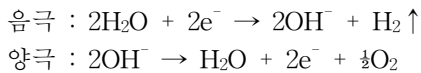


Fig. 2. Manufacture process of anion exchange membrane.



이러한 작동 메커니즘에 의하여 수소가 발생되고 전기분해에 의해 발생한 이온기 (OH⁻)는 격막의 종류에 의해 양극 또는 음극으로 이동하게 된다 [3]. 따라서 이온 교환막에는 양이온 교환막과 음이온 교환막으로 구분되며 막의 망 (membrane matrix)에 붙은 이온화 군의 형태에 따라 양이온 교환막 (cation exchange membrane)과 음이온 교환막 (anion exchange membranes)이 된다. 양이온 교환막은 막 근간(membrane backbone)에 -SO₃⁻, -COO⁻, -PO₃²⁻, -PO₃H⁻, -C₆H₄O⁻ 와 같은 음이온 군이 있어서 양이온만 통과시키게 된다. 반면에 음이온 교환막은 -NH₃⁺, -NRH₂⁺, -NR₂H⁺, -NR₃⁺, -PR₃⁺, -SR₂⁺와 같이 양이온 군이 근간에 붙어서 음이온은 통과시키게 된다[4]. 본 실험에서 사용되는 음이온 교환막은 스티렌 (styrene), 크롬에틸스티렌 (chloromethylstyrene), 디비닐벤젠 (divinylbenzene)을 공중합 (copolymerization) 시켜서 만든 물질에 NR₃이라는 이온 군을 가미시켜 제작하게 된다. 실험에서 사용된 음이온 교환막의 제조과정은 그림 2와 같다.

본 실험에서는 KOH 알칼리 전해액을 전기분해를 하면 OH⁻ 기가 이온격막을 통해서 양극으로 이동하게 된다. 그래서 이온 교환막은 이온만을 통과시키고 양쪽의 전극에서 발생된 수소와 산소의 혼합을 방지하기 위해 다공성 재료가 사용된다.

지금까지 수전해법에서 90℃까지는 친수성과 내구성이 우수하여 석면격막이 많이 사용되었지만 90℃ 이상의 온도에서는 석면의 실리카가 전해액에 용출하

여 침식이 일어난 단점이 있어서 고온·고압의 알칼리 수전해법에 사용할 수가 없는 이점에 제한이 있고 최근에는 금속망이나 다공판 및 다공질 테플론이 격막으로 널리 이용되고 있다 [2,9]. 그리고 2011년에 시판되는 음이온 교환막에 대한 알칼리 수전해법으로 음이온 교환막의 특성변화에 대하여 보고를 하였다 [5]. 그러나 상업용 장비와 상업용 전극크기에서 적용했을 때의 음이온 교환막의 변화에 대한 보고는 없었다. 또한 직접적으로 전극부식이 이온교환막에 미치는 영향에 대한 보고서는 없지만 2012년에 발표된 자료에 의하면 알칼리 전해액이 stainless steel에 미치는 영향에 보고가 있다 [6].

본 논문은 상업용 알칼리 수전해 수소제조 장비에서 상업용 음이온 교환막을 사용했을 때에 음이온 교환막의 변화를 관찰하고자 한다.

2. 실험 방법

상업용 장비에 사용되는 음이온 교환막 (anion exchange membrane)이 알칼리 수전해의 수소제조 장치에서 이온 교환막의 변화를 분석하였다. 상업용 장비의 운영조건은 두께가 600 μm이고, 지름이 350 mm인 원판 STS316을 양극과 음극으로 사용하였으며 알칼리 전해액은 KOH25%였으며 실험 온도는 약 60℃였다. 2.4~2.5 V의 전압과 0.2 A/cm²의 전류밀도에서 약 300시간 알칼리 수전해 장비를 가동하여 수소를 제조하였다. 이 실험에서 사용된 이온 교환막은 300 μm 두께의 AGC (Asahi Glass Company)사의 AHT 제품이다. 아래 표 1은 실험에 사용되는 이온 교환막의 특성표이다.

Table 1. Characteristic of anion exchange membrane.

Product Name	AHT
Characteristic	High temp. Proof
Usage	Electrodialysis
Thickness	300 μm
Burst Strength	1.2 MPa
Resistance	2.2 Ωcm ²

음이온 교환막의 침착성분으로는 STS316의 주성분 (C, Si, P, S, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Mo)과 알칼리 용액 성분 (K, O, H)와 막재질 성분으로 제한하였다. 음이온 교환막의 형상과 조성 분석을 위하여 JEOL의

FE-SEM (field emission scanning electron microscopy) 와 EDS (electron defraction spectroscopy)을 사용하였다. EDS의 측정 신뢰도는 0.01%이다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 이온 격막의 단면과 상면 이미지이다. SEM image는 표면에 어떤 이물질이 침착한 것을 보여주고 있다. 육안으로 봤을 때는 STS316의 금속 물질이 떨어져 나와 이온 교환막 표면에 침착되어 변색이 진행되고 있음을 확인할 수 있었다.

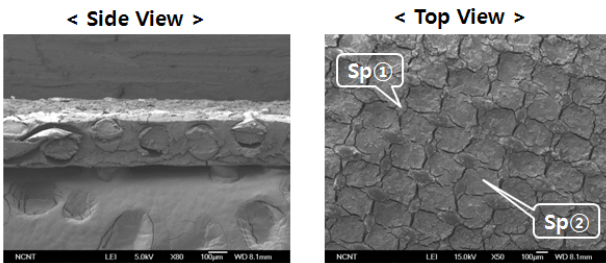


Fig. 3. FE-SEM image of anion exchange membrane.

이온 교환막의 표면 침착물은 위치마다 다른 형상을 보여주었다. 위치마다 이온 교환막의 씨줄과 날줄이 얽혀 있는 모양이 달랐다. 이러한 구조적인 차이가 침착의 차이를 나타냈다. Sp₁ 지점은 씨줄과 날줄이 겹치는 점이고 Sp₂은 씨줄과 날줄이 겹치지 않는 지점이다. 각 부분을 EDS (electro defraction spectroscopy) 측정 분석하였다.

Sp₁지점에서는 C, O, Al이 주로 검출되었고 나머지 원소들은 검출 양이 매우 적었다. 음이온 교환막의 구조적 모양과 구조적 모양에 따른 보충 전해액의 유량 방향이 Sp₂로 흐르기 때문으로 생각된다. 그래서 전극부식에 의한 침착물은 검출되지 않았으며 대신 음이온 교환막의 재질 성분과 자연 산화막이 90% 이상으로 검출되었다.

반면에 Sp₂ 지점에서는 C, O, Fe, Ni, K, Cr, Mn, P, S이 검출 되었다. Sp₁ 지점과 반대로 음이온 교환막의 씨줄과 날줄이 겹치는 않는 지점으로 구조적 모양이 반대이고 알칼리 보충 전해액의 유량방향 지점이다. Sp₂ 지점에서 검출된 P, S, K, Cr, Mn, Fe, Ni 등은 전극으로 사용된 STS316의 주성분과 일치한다.

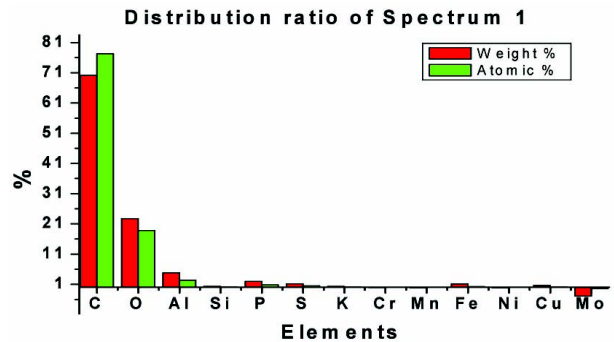


Fig. 4. EDX graphe of Sp₁.

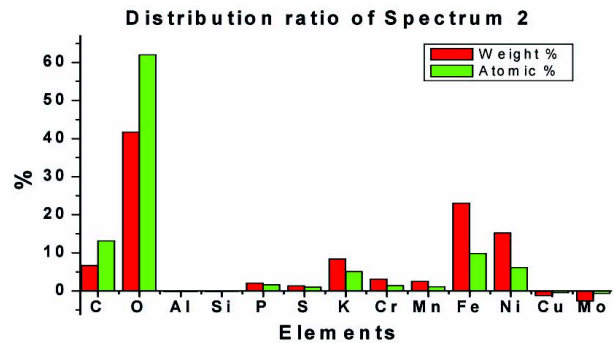


Fig. 5. EDS graphe of Sp₂.

즉 STS316 전극에서 부식현상이 발생되고 있음을 말해준다. 상기 EDS의 측정값을 비교 분석하면 위치마다 검출 양이 다름을 알 수 있다. Sp₁ 지점에서는 C, O의 비율은 90% 이상을 차지하지만 Sp₂ 지점에서는 약 45% 밖에 나오지 않는다. 이는 이온 교환막의 구조적 모양에 의한 다른 침착량과 상대적 검출비율 결과이다. 또한 STS316의 주성분들이 전극에서 떨어져 나와 이온 교환막에 침착 현상이 Sp₂ 지점에 많이 되는 것도 구조적 차이의 결과이며 또한 전극의 부식이 진행되고 있음을 알 수 있다. 그리고 칼륨의 검출은 알칼리 전해액의 보충할 때에 고려해야할 변수라고 생각된다.

4. 결론

본 연구의 목적은 알칼리 수전해법을 이용하여 수소 제조하는 상용 장비에서 음이온 교환막의 형상과 조성의 변화를 분석에 있다. 본 실험은 두께와 지름

이 600 μm , 350 mm인 STS316을 전극으로 이용하였고 25%KOH 전해액과 약 60°C의 진행 온도에서 2.4~205의 전압과 0.2 A/cm²의 전류밀도 하에 수소를 제조하였다. 또한 시판중인 AGC의 ATH 이온교환막 제품을 사용하였다. 씨줄과 날줄로 짜여진 이온 교환막은 위치에 따라 검출 성분 비율이 달랐다. 씨줄과 날줄이 얽힌 Sp₁ 지점에서는 C, O, Al이 약 98% 정도 검출되었지만 씨줄과 날줄이 얽히지 않는 Sp₂ 지점에서는 78% 밖에 검출되지 않았다. 특히, Sp₂ 지점에서는 STS316 주성분인 P, S, Fe, Ni, 등 Sp₁ 지점보다 많이 검출되었고, 반면에 Sp₁ 지점에서는 Al, Cu 등이 검출되었다. 이러한 이온 교환막의 침착은 전기분해로 발생한 이온 이동의 저항으로 작용하고 결국은 수소제조 효율 감소와 이온 교환막과 전극의 수명 감축을 야기할 것으로 생각된다.

본 논문은 알칼리 수전해법을 이용한 상용 수소제조장비에서 사용되는 음이온 교환막의 현상과 야기될 문제점을 논의하고 앞으로 개발될 음이온 교환막의 기반이 되는 자료가 되었으면 한다.

감사의 글

본 연구는 대경지역사업평가원의 광역경제권 선도 산업 육성사업의 연구비 지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

- [1] S. A. Grigoriev, V. I. Porembsky, and V. N. Fateev, *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 171 (2006).
- [2] P. H. Floch, S. Gabriel, C. Mansilla, and F. Werkoff, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 4641 (2007).
- [3] J. Y. Lee, Y. M. Yi, and S. H. Uhm, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19** (2008).
- [4] T. Xu, *J. Membrane Sci.*, **263**, 1 (2005).
- [5] H. S. Choi, C. S. Byun, and G. J. Hwang, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **22**, 184 (2011).
- [6] C. S. Byun and S. G. Lim, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **23**, 207 (2012).