

고분자 전해질막 수전해 막전극접합체의 양이온 오염에 따른 성능 저하

정혜영 · 최낙헌 · 임수현 · 윤대진 · 문상봉[†]

(주)엘켄텍

Performance Degradation of Mea with Cation Contamination in Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis

HYEYOUNG JUNG, NAKHEON CHOI, SUHYUN IM, DAEJIN YOON, SANGBONG MOON[†]

Elchem tech Co., Ltd., #612 World Meridian Venture 2cha, 123 Gasan digital 2-ro, Geumcheon-gu, Seoul 08505, Korea

[†]Corresponding author :
sbmoon@elchemtech.com

Received 28 July, 2017
Revised 14 August, 2017
Accepted 30 August, 2017

Abstract >> Proton Exchange Membrane Water Electrolysis (PEMWE) is one of the most popular and widely used methods for hydrogen production. PEMWE contributes to eco-friendly system via its energy storage system application, hence making it environmentally friendly to use. However, its main drawback is contamination of proton exchange membrane during water electrolysis. Existing cation such as magnesium, calcium and the likes are the cause for membrane contamination. As a result, the cation contamination give rise to degradation of performance of electrolysis and the reverse electrolysis is effective method to remove cation.

Key words : PEM(고분자전해질막), PEMWE(고분자 전해질막 수전해), Cation(양이온), MEA(막전극접합체)

1. 서 론

현대에 있어서 이산화탄소 배출에 의한 환경오염 문제는 심각한 것으로 파악하고 있다. 지구온도 상승을 억제하기 위한 저탄소 사회 구축에 대해 세계 각국은 필요성을 절감하고 있으며 2015년 파리협정 등을 통해 제도화하고 이를 지키기 위한 규제 활동과 친환경 신재생에너지에 대한 연구개발이 활발히 이루어지고 있다.

수소에너지는 신재생에너지 중 무한정, 무공해

등의 장점을 가진 에너지원으로서 다양한 신재생 에너지와 연계하여 에너지 저장, 사용, 수송을 가능하게 하는 수단으로 각광받고 있다.

기술적으로 물을 전기분해하여 수소를 얻을 수 있는데, 이러한 수전해는 앞서 언급한 CO₂의 발생 없이 원료인 물을 통해 무한정 얻을 수 있으며, 태양광, 풍력, 조력 등의 다른 신재생에너지원과 연계하였을 때, 에너지 활용도를 높일 수 있어 최근 선진국을 중심으로 기술 개발이 집중적으로 진행되고 있다.

수전해 기술은 그 원리 및 조건에 따라 알칼리 수전해, 고온 수전해, 고분자 전해질막(Polymer Electrolyte Membrane) 수전해 등으로 구분된다. 이중 고분자 전해질 수전해 기술은 수소이온만을 선택적으로 이동하는 고분자 전해질막을 사용하는 기술로 고순도의 수소를 얻을 수 있으며 효율이 높고 발생용량에 대한 장치 크기 및 시스템 구성이 타 방식에 비해 집약적인 장점이 있다. 그러나 고분자 전해질막 및 촉매, 스택 구조 등의 구성 성분의 단가가 비교적 높은 단점이 있다.

따라서 고분자 전해질막 및 이에 도포된 촉매를 접합하여 제조한 막전극접합체(membrane electrode assembly, MEA) 등의 성능 및 내구성 향상 문제를 해결하는 것이 고분자 전해질막 수전해 기술 연구의 관건이다.

고분자 전해질막을 활용한 연료전지 및 수전해 기술 중 전해질막의 오염은 전해질막의 이온 전도도 감소 및 성능 저하 및 수질 관리에 있어 문제점을 야기한다^{1,2)}. 이러한 성능 저하 등은 지속적으로 발생하여 내구성 감소 등으로 부품 및 시스템 단가가 상승하는 등이 문제점이 될 수 있다.

성능 저하를 최소화하고 내구성을 높이기 위해 시스템의 운영시 수질 관리 및 시스템 운전 조건 등을 정하는 것이 매우 중요한 문제로 본 문헌에서는 시스템 운영 중 수질 관리에 대한 모의실험을 통해 cation이 막전극접합체 성능에 미치는 영향을 파악하여 운영시 참고하기 위한 근거 자료로 활용하고자 하였다. 또한 전해질 내부에 축적된 cation을 제거할 수 있는 방안에 대해 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 함침 환원법에 의한 막전극접합체 제조

수전해 성능의 핵심 부품인 막전극접합체는 함침 환원법(Impregnation reduction method)을 이용하여 제조하였다^{3,4)}. Nafion® 117 (Du pont) 전해질

막을 #1,000 sand paper를 통해 물리적으로 에칭한 후 표면 이물질 제거를 위해 순차적으로 순수, 5 wt% H₂O₂, 1 M H₂SO₄에 80°C를 유지한 상태에서 약 1시간가량 침적하여 처리한다. 전처리가 완료된 전해질막을 원하는 반응면적을 노출시킬 수 있는 아크릴 계열의 셀 프레임에 체결하여 함침 환원 공정을 준비한다.

체결된 전해질막을 Pt 촉매 로딩량 기준 2.5 mg/cm²으로 5 mM Pt(NH₃)₄Cl₂ 수용액을 60°C 유지하여 약 1시간 정도 함침한 다음, 수용액을 제거하고 2시간 동안 5 mM NaBH₄ 수용액을 환원제로 사용하여 환원하였다.

환원반응까지 완료한 막전극접합체는 다시 80°C의 1 M H₂SO₄ 용액에서 1시간 정도 후처리 후, 충분한 양의 순수수를 통해 세척하여 준비하였다.

2.1.1 전기분해 운전 및 성능 측정

Cation으로 오염된 막전극접합체 샘플을 준비하기 위해 반응면적 8 cm²인 아크릴 전해셀에 양극에 전류를 공급하기 위한 feeder는 Ti grade 2로 전해질 공급 및 가스배출이 원활하도록 내부를 가공하여 제작, 체결 후 성능을 측정하였다.

조립된 막전극접합체 셀을 비교 평가를 위해 각각 순수 및 Ca²⁺, Mg²⁺ 등이 ppm으로 정량된 전해수를 공급하여 0.25 A/cm²의 전류밀도에서 1분간 전기분해하고 2분 휴지하는 것을 1 cycle로 하여 20 cycle 반복하여 전해 샘플을 준비하였다. 순수와 cation이 정량된 전해질 내부의 Ca²⁺, Mg²⁺ 이온의 농도는 inductively coupled plasma (ICP) 및 Ca²⁺, Mg²⁺ 적정 시약을 통해 그 양을 확인하였다.

또한 이때 역전압을 인가하여 막전극접합체 내부에 축적된 cation의 거동을 확인하였다. 역전압을 인가하는 방식은 순방향 전해를 5회 수행한 후 역전압을 1회 인가하는 방식으로 매 5, 10, 15, 20 cycle에 역전압을 추가하여 진행하였다.

2.1.2 SEM 및 EPMA 측정

제조된 MEA는 scanning electron microscope

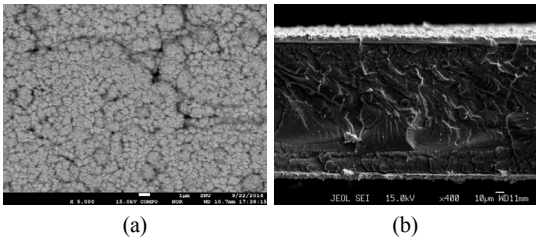


Fig. 1. SEM image of Pt-MEA (a) SEM image of plane-view (b) cross-section view

(SEM)를 통해 표면 및 단면을 측정하였다. 또한 각 운전 조건별로 cation이 잔존하는 부위 및 농도를 확인하기 위해 운전하기 전 MEA와 각 조건에서 20 cycle을 운전한 MEA의 electron probe micro-analyzer (EPMA) 분석을 FE-EPMA (JEOL tech, Japan, JXA-8530F model) 기기로 단면 lining 분석을 통해 측정하였다. 이때, 시료가 타거나 손상되는 것을 방지하기 위해 조사되는 전자빔을 15.0 keV 이하로 조절하였다.

2.1.3 EIS 측정

막전극접합체의 cation 오염에 따른 성능 저하 요인을 임피던스 및 막 저항 변화를 통해 분석하기 위해 상기에서 언급한 전기분해 cycle 적용시, 1분간 전기분해를 진행하면서 동시에 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)를 측정하였다. EIS 측정은 Potentiostat (ZIVELAB, BP2 model)의 Galvanostatic EIS mode로 설정하여 인가 전류 2 A를 유지하면서 0.01-100,000 Hz의 주파수 영역에서 측정하여 결과를 분석하였다. 이때 전해질은 비교평가를 위해 각각 전해액으로 순수 및 cation이 dosing된 전해수를 양극에 공급하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 환원 함침법으로 제조한 막전극접합체 물리적 특성

3.1.1 SEM 분석 결과

Fig. 1은 표면에 Pt 이온이 함침 환원법으로 담

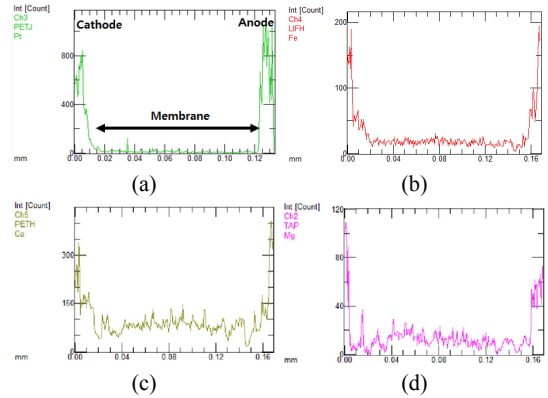


Fig. 2. EPMA image of cation existed in fresh made Pt-MEA (a) Pt counts mapping, (b) Fe²⁺ counts mapping, (C) Ca²⁺ counts mapping, (d) Mg²⁺ counts mapping

지된 막전극접합체의 (a) 표면 및 (b) 단면의 SEM 분석 사진이다. 물리적으로 에칭하여 100 μm 대의 에칭 패턴이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

또한 50,000배 이상 확대하여 Pt 입자의 형상을 확인한 결과, 약 2-300 nm의 입도를 가진 Pt 입자들이 균일하게 형성되어 있음을 확인하였다.

단면 분석 결과, Pt 함침 환원을 통해 형성된 Pt 층의 두께는 5 μm 내외로 양극과 음극에 동일 두께로 일정하게 형성되었다.

3.1.2 EPMA 분석 결과

Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺ 등의 cation이 함유된 전해질로 운전시, Pt이 담지된 막전극접합체 내부에 각 양이온의 잔존 여부 및 위치를 확인하기 위해 EPMA를 측정된 결과를 Figs. 2-4에 도시하였다.

Fig. 2는 막전극접합체 제조 직후의 각 cation의 존재 여부를 비교 확인하기 위한 측정 결과로서 Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺의 각 이온 종들이 신규 제작한 막전극접합체의 최외각 코팅 표면에 존재하는 것을 확인할 수 있다. EPMA 측정 결과의 가로축은 막전극접합체의 치수로서 Nafion® 117 전해질막으로 약 170 μm 정도의 두께를 갖는 것을 확인할 수 있다.

신규로 제작한 Pt MEA의 측정 결과, Fe²⁺ 이온은 평균 53 counts, Ca²⁺ 이온은 184.3 counts, Mg²⁺

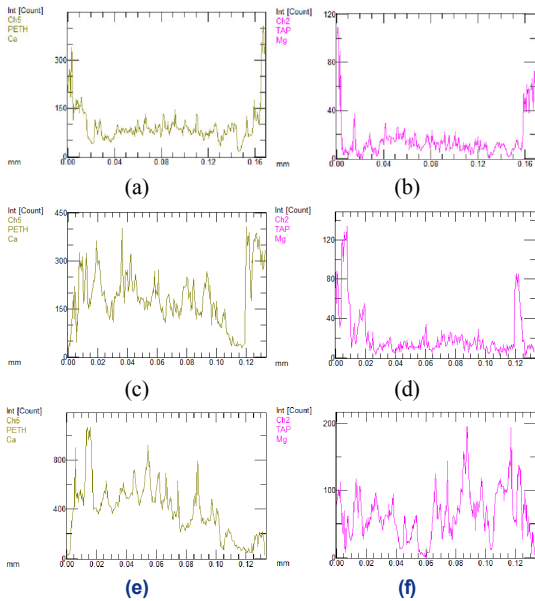


Fig. 3. EPMA of cation contaminated Pt-MEA (a) Ca^{2+} counts of fresh MEA, (b) Mg^{2+} counts of fresh MEA, (c) Ca^{2+} counts of MEA operated with D.I. Water, (d) Mg^{2+} counts of fresh MEA operated with D.I. Water, (e) Ca^{2+} counts of MEA operated with cation dissolved electrolyte, (f) Mg^{2+} counts of MEA operated with cation dissolved electrolyte

이온은 약 21.73 counts의 농도로 막전극접합체의 전해질막 내부가 아닌 Pt이 존재하는 외곽층인 촉매층에 존재함을 확인할 수 있었다. 이러한 cation 등의 존재는 순수 및 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, NaBH_4 전구체 시약 내에 존재할 수 있는 미량의 cation에서 온 것으로 볼 수 있다.

Cation 중 scale과 같은 작용으로 촉매층 및 전해질막 내부의 SO_3^- 작용기에 흡착하여 막전극접합체의 성능 저하의 주요 원인이 되는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온 등의 각 운전 조건별 EPMA lining 측정 결과를 Fig. 3에 도시하였다.

제조 직후 EPMA를 측정한 막전극접합체의 (a) Ca^{2+} 이온 분포 및 (b) Mg^{2+} 이온 분포와 순수를 전해질로 공급하여 운전한 막전극접합체 내부의 Ca^{2+} 이온 분포 및 (d) Mg^{2+} 이온 분포를 통해 비교한 결과, 순수로 운전한 경우에도 Ca^{2+} 이온이 막전극접합체 내부로 침투하여 내부 count가 막 외부의 촉매층 Ca^{2+} 측정 결과와 유사함을 확인할 수 있다. 그러나 Mg^{2+} 의 경우는 Ca^{2+} 에 비해 동일 시

간 운전 후 막 내부로 침투한 양이 적음을 알 수 있다. 삼다수 운전 결과는 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 성분이 모두 막 내부로 침투하여 오히려 막 최외곽 층에 존재하는 비율보다 높게 측정되었다.

순수 내의 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온은 각각 4.9 ppb, 0.95 ppb로 Ca^{2+} ion의 양이 5배 가량 많은 것을 통해 5 ppb 이상의 Ca^{2+} 농도가 전해 시간 1분여 동안 전해질막 내부에 침투하여 분포되는데 유효한 농도임을 확인할 수 있다.

Cation으로 오염된 전해수는 순수에 비해 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온의 농도가 가 2.5 ppm, 1.7 ppm 단위로 순수에 비해 Ca, Mg 이온 농도가 과량으로 존재하므로, 전해 cycle 초기에 두 이온 모두 촉매층을 포함한 전해질막 내외부에 침투되어 분포함을 확인하였다.

또한 내외부에 존재하는 Ca^{2+} 이온의 양은 순수로 운전한 경우에 비해 평균 388.74 count로 2배 이상 측정되었음을 확인할 수 있었다. Mg^{2+} 이온의 경우 평균 63.7 count로 순수에 비해 많이 측정된 것으로 측정되었다.

3.2 막전극접합체 운전 조건에 따른 전기화학적 특성

3.2.1 전압 성능 및 EIS

순수와 cation으로 오염된 전해수를 공급하여 각각 25°C 상온에서 0.25 A/cm^2 의 전류밀도로 5, 10, 15, 20 cycle 운전 후 전압 성능을 비교한 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 순수를 공급하여 운전한 경우 cycle에 따른 전압 상승폭은 최종 0.05 V로 초기 전압에 비해 약 2.1% 대로 미비한 결과를 나타내었다. 그에 반해 cation이 추가 dosing된 순수를 전해수로 운전한 경우, 전해 cycle이 증가할수록 전압이 상승함을 확인할 수 있다. 최종 20 cycle 운전한 경우의 전압 상승폭은 0.61 V로 초기 전압 대비 26%로 상승하여 급격한 성능 저하가 관찰되었다.

Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 농도가 500 배 이상 높은 오염 전해수를 적용한 것 외에 다른 조건들이 동일한 상태에서, 운전 cycle이 증가함에 따른 성능 저하의

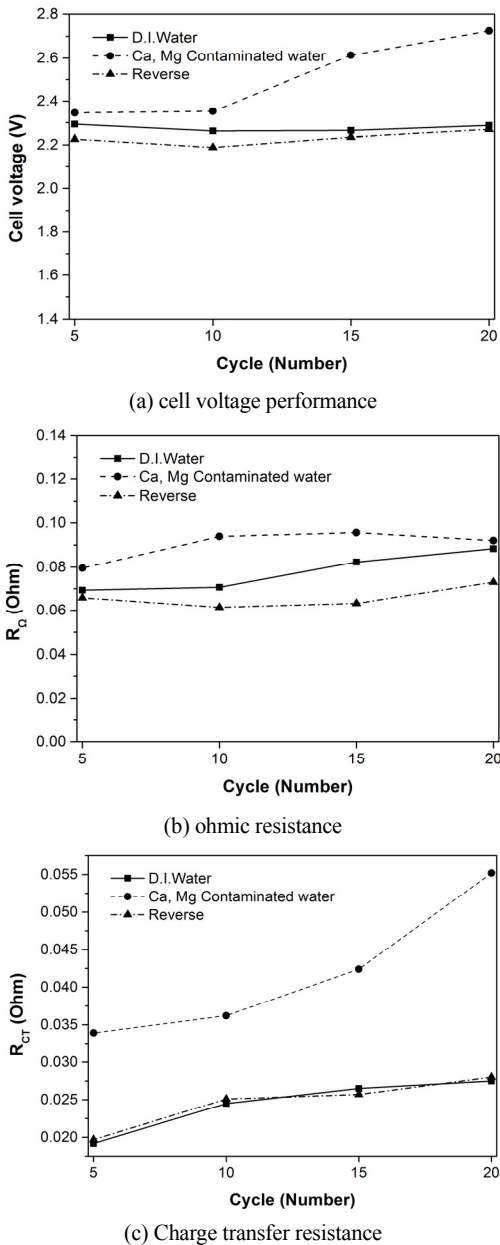


Fig. 4. Relationship between voltage performance and resistance of MEA (a) cell voltage performance, (b) ohmic resistance, (c) charge transfer of each sample operated with different electrolyte

원인은 cation에 대한 것으로 추정 가능하다.

Table 1은 cation을 dosing하여 오염된 전해수를 전해 및 양극과 음극 방향을 반대로 인가하여 역전해한 샘플의 전압 성능 및 ohmic resistance, charge

Table 1. Ohmic and charge transfer resistance and voltage performance of Pt MEA operated 5, 10, 15, 20 cycle with contaminated electrolyte and reverse current applied

Cycle	R_{Ω}		R_{CT}		Voltage	
	Normal	reverse	Normal	reverse	Normal	reverse
5	0.0795	0.0658	0.0339	0.0197	2.346	2.226
10	0.0939	0.0614	0.0362	0.0251	2.353	2.188
15	0.0956	0.0632	0.0424	0.0257	2.613	2.235
20	0.092	0.073	0.0552	0.0280	2.725	2.27

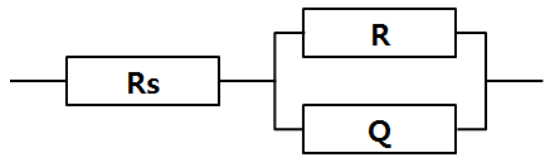


Fig. 5. The electrochemical equivalent circuit representation of a simple charge transfer reaction model with ohmic resistance, and capacitance

transfer resistance를 각각 측정한 결과를 나타낸 것이다.

오염된 전해수를 공급하여 운전한 경우의 ohmic resistance는 cycle에 대한 큰 변화가 없었으나, charge transfer resistance는 순수 운전의 경우에 비해 초기 0.0339 Ω에서 0.0552 Ω로 0.213 Ω가 증가하였다. 순수 운전에서 charge transfer resistance가 초기 5 cycle에서 많은 부분 증가하고 이후 소폭으로 증가하는 데 반해, cation 오염수로 운전한 경우는 운전 횟수가 증가할수록 지속적으로 charge transfer resistance가 증가하였다.

이는 역으로 순수 내에 존재하는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온의 농도 4.9 ppb, 0.95 ppb는 막전극접합체의 charge transfer 저항 증가 및 성능 저하에 큰 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있다. 그러나 과량으로 ppm 단위의 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온이 지속적으로 공급되는 경우 전해질막 촉매층 및 내부에 침적되어 charge transfer 저항을 높이는 원인이 됨을 알 수 있다.^{5,6)}

이 중 순수하게 전해질막 내부에만 존재하는 cation에 의한 수소 이온 치환 site의 감소에 의한 영향보다는 촉매층 및 촉매층/전해질막 계면에서

존재하는 cation에 의한 영향이 보다 큰 것으로 보인다.

이는 순수하게 막 내부에만 침적된 cation에 의한 ionic resistance의 감소는 ohmic resistance에만 기여하는데, 실험 결과에서 ohmic resistance가 전체 과전압에 기여하는 비중 및 증가폭이 charge transfer 과전압에 비해 15-20% 정도의 기여율로 낮은 결과 등을 통해 확인할 수 있다⁷⁾.

이러한 오염된 공급수에서의 성능 저하 문제를 해결하는 방안으로 역전압을 고안하여 테스트를 진행하였다.

Cation들이 과량 투입된 순수를 공급하여 역전압을 인가하였을 때, 전압상승폭은 순수만을 공급하여 운전한 경우와 유사한 전압 증가를 나타내었다.

이러한 현상의 원인을 확인하기 위해, 임피던스 분석을 진행하여 Fig. 5에 제시된 등가회로에 따라 분석한 결과, 역전해를 진행한 경우의 막전극접합체의 ohmic resistance와 charge transfer resistance가 역전해를 진행하지 않은 경우에 비해 약 0.01 Ω 단위 정도 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

역전해를 통한 ohmic 저항 및 charge transfer 저항은 Fig. 5 (b) - (c)에 도시된 바와 같이 오히려 순수만을 적용하여 전기분해한 막전극접합체보다 더 낮은 결과 값을 나타낸다. 이 중 charge transfer 저항의 감소폭이 과전압 감소에 대부분 기여함을 확인할 수 있었다.

이러한 결과는 역전압 인가를 통해, 막 표면 및 내부에 축적되어 있던 cation들이 반대의 전하를 가지면서 척력(repulsive force)으로 cation들을 밀어내 촉매층 및 촉매층/전해질막 계면 내의 오염 부분을 제거하여 재생하는 것으로 보인다.

4. 결론

본 논문에서는 고분자 전해질막 전극 접합체의 수전해 성능이 cation 오염에 의해 저하되는 원인에 대해 분석하였다.

이를 위해 양극이 동일하게 Pt을 함침환원법으로 담지한 막전극접합체를 제조하여 촉매층 및 전해질 내의 cation 조건에 대한 양극 및 전해질막 내부에서의 cation 분포 및 거동을 확인하였다.

성능 저하의 원인을 분석하기 위해 EPMA 및 EIS 측정을 실시하였다. 이를 통해 성능 저하의 원인으로 cation이 촉매층 및 전해질막 계면 등에 축적되는 것을 확인하였다. 이러한 cation 축적이 막전극접합체의 charge transfer 저항을 기존에 비해 증가시켜 성능 저하를 야기하는 주 원인임을 도출하였다.

또한 cation의 제거를 위해 역전압을 인가하는 방법에 대해 제시하여 역전압 인가에 의해 막전극접합체의 성능이 기존 순수로 운전하였을 때와 동일하게 재생됨을 확인하였다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제이다(No. 20153010041750).

References

1. M. J. Kelly, G. Faflek, J. O. Besenhard, H. Kronberger, and G. E. Nauer, "Contaminant absorption and conductivity in polymer electrolyte membranes", *J. of Power Sources*, Vol. 145, 2005, pp. 249-252.
2. A. Uddin, "Cation contamination in polymer electrolyte fuel cells: Impacts, Mechanism, and Mitigation", Doctoral dissertation, University of Connecticut, 2016.
3. J. Y. Woo, K. M. Lee, B. C. Jee, J. H. Chung, S. B. Moon, and A. S. Kang, "Characteristics of CL-SPEEK/HPA membrane electrodes with Pt-Ni and Pt-Co electrocatalysts for water electrolysis", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 21, No. 1, 2010, pp. 26-34.
4. P. Millet, R. Durand, and M. Pienri, "Preparation of new solid polymer electrolyte composites for water electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 15, No. 4, 1990, pp. 245-253.
5. V. Suendo, M. Minagawa, and A. Tanioka, "Bipolar interface of a cation-exchange membrane: Current voltage char-

- acteristics in aqueous electrolyte solution”, *Langmuir*, Vol. 18, 2002, pp. 6266-6273.
6. T. Sata, T. Sata, and W. Yang, “Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electro dialysis”, *J. of membrane science*, Vol. 206, 2002, pp. 31-60.
 7. S. Sun, Z. Shao, H. Yu, G. Li, and B. Yi, “Investigation on degradation of the long-term proton exchange membrane water electrolysis stack”, *J. of Power Source*, Vol. 267, 2014, pp. 515-520.