Developing High-Performance Polymer Electrolyte Membrane Electrolytic Cell for Green Hydrogen Production

그린수소 생산을 위한 고성능 고분자 전해질막 전해조 개발 연구

Baeck Beom Choi, Jae Hyeon Jo, Yae Rin Lee, Jungsuk Kim, Taehee Lee, Sang-Yun Jeon, Young-Sung Yoo

Abstract

As an electrochemical water electrolysis for green hydrogen production, both polymer electrolyte membrane (PEM) and alkaline electrolyte are being developed extensively in various countries. The PEM electrolyzer with high current density (above 2 A/cm²) has the advantage of being able to design a simple structure. Also, it is known that it has high response to electrical output fluctuations. However, the cost problem of major components is the most important issue that a PEM electrolyzer must overcome. Instantly, there are platinum group metal (PGM)based electrocatalysts, fluorine-based polyfluoro sulfuric acid (PFSA) membrane. Ti felt (porous transport laver, PTL) and so on, Another challenging issue is productivity. A securing outstanding productivity brings price benefits of the electrolytic cells. From this point of view, we conducted basic studies on manufacturing electrode and membrane electrode assembly (MEA) for PEM electrolyzer production.

Keywords: Green Hydrogen, Polymer Electrolyte Membrane, PEM, Membrane Electrode Assembly, MEA

Introduction I.

다 규모 발전시설의 건설에는 전력의 생산처와 수요처가 다를 때 필연적으로 송배전선로 및 변전시설의 건설 및 유지보수 비용 문제가 따른다. 또한, 40%의 발전효율과 6%의 송전손실을 고려하면 1차에너지 수입의 비중이 높은 우리나라는 에너지원의 다변화가 필요하고, 이에 발맞추어 재생에너지 발전의 비중을 높이 기 위한 노력이 계속되고 있다 [1]. 하지만, 풍력이나 태양광발전 과 같은 재생에너지는 날씨와 기후에 따른 변동성의 문제가 있어 재생에너지 접속 증대 시 계통의 불안정을 초래하게 된다. 따라서 재생에너지 발전의 간헐성에 따른 출력 변동과 주파수 조정 등을 고려하면 적절한 Energy Storage System (ESS)의 사용은 매우 중요 하다.

전기화학적 에너지변화저장장치를 ESS로 활용하기 위해서는 Ragone Plot에서 확인할 수 있는 전지의 에너지밀도와 출력밀도 특성을 면밀히 검토하여야 한다 [2]. 슈퍼커패시터는 주파수 조정 및 계통 안정을 위해 ESS로 사용될 수 있는 충분한 출력을 가지고 있으나, 고용량화를 이루기 어려워 대용량 적용 시 비용의 문제가 크다. 리튬이온2차전지 기반의 ESS은 비용과 안전성의 문제를 동 시에 해결해야한다.

대안으로 Fig. 1과 같이 전기에너지를 화학에너지로 변환, 저

장하는 수소의 역할에 대한 논의가 계속되고 있다. 값비싼 재생에 너지 전력으로 수전해를 통해 수소를 생산하고 이를 다시 연료전 지 발전에 활용하는 것은 효율이 낮아 현 수준에서는 경제성이 떨 어진다. 따라서, 수전해조의 수소생산 효율, 연료전지의 전기 및 열 에너지 활용과 함께 수전해조 및 연료전지의 가격 경쟁력을 확보 하기 위한 노력이 필요하다 [3].

본 연구에서는 PEM 전해조의 전극, 특히 산소극 개발을 위 한 기초연구를 진행하였다. 최적의 이오노머/바인더 조성, 이리듐 산화물의 전극로딩 (mg/cm²), 전극 슬러리 고형분 조성 (%), 전해 질막의 종류에 따른 성능 평가 등을 통해 PEM 전해조 제조를 위 한 기초 연구를 수행하였다. 본 논문에서는 기초 연구 수행 결과와 더불어 막 전극 접합체 제조의 생산성을 높일 수 있는 방안에 대 해 총설한다. 우선 수전해의 기본원리와 전해조의 구성을 설명하 고, 특히 고분자 전해질막(Polymer Electrolyte Membrane, PEM) 전 해조 제조를 위한 기본 재료와 전극 및 막-전극 접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA) 제조 관련한 기초 연구결과 그리고 생 산성 확보를 위한 방안에 대해 논한다. 이러한 관점을 기반으로 미 래에 본 연구진은 이리듐 산화물 사용 저감 혹은 대체를 위한 연 구뿐 아니라 보다 저비용의 PEM 스택을 개발하기 위한 혁신적 연 구 개발에 집중할 계획이다.

Article Information

Manuscript Received December 17, 2020, Revised January 18, 2021, Accepted February 01, 2021, Published online June 30, 2021

B. B. Choi, J. H. Jo, J. Kim, T. Lee, S. Y. Jeon, and Y. S. You are with KEPCO Research Institute, Korea Electric Power Corporation, 105 Munji-ro Yuseong-gu, Daejeon 34056, Republic of Korea. Y. R. Lee is with Department of Energy Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea.

Correspondence Author: Baeck Beom Choi (b.choi@kepco.co.kr)

ORCID: 0000-0002-4481-6066 (B.B. Choi); 0000-0002-2351-3963 (J. H. Jo); 0000-0001-6766-6876 (Y. R. Lee); 0000-0003-3796-0497 (J. Kim); 0000-0002-7517-190X (S. Y. Jeon);



This paper is an open access article licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International Public License. To view a copy of this license, visit http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0 BY NC ND This paper, color print of one or more figures in this paper, and/or supplementary information are available at http://journal.kepco.co.kr.



Fig. 1. 수소 경제의 가치 사슬.



Fig. 2. 전기화학적 수전해의 기본원리.

Ⅱ. 본문

A. 수전해 기본원리 및 전해조 구성

Fig. 2는 수전해 수소생산의 기본원리를 보여준다. 이는 연료 전지의 역반응으로 물을 전기 분해하여 수소와 산소를 생산하는 것이다. 수소생산이 가능한 수전해조에는 고분자 전해질막 (Polymer electrolyte membrane, PEM) 전해조, 알칼라인 음이온 교 환막 전해조(Alkaline electrolyte membrane, AEM), 알칼라인 전해 조 등이 있다. 또한, 600~800도에서 작동 가능한 고체산화물연료 전지의 역반응을 통한 고체산화물(Solid Oxide Electrolytic Cell, SOEC) 전해조가 있다. 특히, PEM 전해조는 환경 친화적이며 고순 도의 수소생산이 가능하다. 건식 수소생산에는 기액분리기가 크게 필요하지 않아 간단한 부대설비(Balance of Plant, BOP)를 통해 시 스템 설계가 가능해진다. 단순 설계, 높은 전류밀도, 빠른 응답속도 등이 장점이지만 고비용의 귀금속 촉매, 불소계 나피온 전해질막 등을 사용하는 것은 분명한 단점이다. 따라서, PEM 전해조의 개발 을 위해 비용 절감과 전해조 효율을 유지하기 위한 내구성 관련 연구개발이 필요하다.

PEM 전해조의 스택은 고분자 전해질막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)의 스택과 구조가 거의 동 일하다 [4]. 단전지인 막-전극 접합체가 직렬로 연결되어 있으며, 이는 수소극(양극), 산소극(음극)과 전해질막으로 구성되어 있다 (Fig. 3). PEMFC의 막-전극 접합체와 구조가 매우 유사하지만 구체 적으로는 차이가 있다. 예를 들어 산소극에 사용되는 전극 촉매가 상이하다. 산소환원반응을 담당하는 PEMFC의 공기극(양극)에는 백금 나노입자가 전극촉매로 사용되지만 PEM 전해조의 경우 이리 듐 산화물(IrO2)이 널리 사용되고 있다 [5]. 루테늄 산화물(RuOx) 이 산소발생반응에 대한 전극 성능이 이리듐 산화물보다 더 우수



Fig. 3. PEM 수전해조 막-전극 접합체의 단면 구조 및 전면 사진.

하지만 내구성이 취약하여 실제 전해조에는 활용되지 못하고 있다. 루테늄 산화물의 전위안전창(Electrochemical Windows)이 이리듐 산화물 대비 좁은 것이 루테늄 산화물의 활용을 제한한다. 또한, PEMFC에서 널리 사용되는 탄소 재료가 PEM 전해조, 특히 산소극 에는 사용되지 못하는데 이는 PEM 전해조의 산소극 전위가 수소 전위 대비 1V 이상의 고전압에서 작동되기 때문이다. 실제로 PEM 전해조와 알카라인 전해조의 스택 설계 기준인 2.0, 0.4 A/cm²의 전류밀도는 1.5 V 이상에서 발생한다. 따라서, 산소극에서는 Vulcan XC-72 (Cabot), Ketian Black (Tanaka) 같은 탄소 담지체나 기체확산 층(Gas Diffusion Layer)으로 사용되는 탄소종이(Carbon Paper) 혹 은 탄소천(Carbon Cloth)이 사용되지 못한다. 탄소담지체를 사용하 지 못하고 이리듐 산화물과 이오노머/바인더 만으로 전극을 구성 할 때 전극은 전기전도계면을 형성하기 어렵다. 또한, 기체확산층 으로 탄소종이 대신 Ti felt 기반의 다공성 전달층(Porous Transport Layer)과 역시 티타늄 기반의 바이폴라플라이트를 사용 하여야 한다. 이러한 점을 종합할 때 PEM 전해조는 전술한대로 높은 전류밀도, 단순 설계, 빠른 응답속도의 장점과 대비되는 고비 용의 문제점이 선명 해진다.

B. 전극 제조

일반적으로 제조업에서 제품을 성공적으로 생산하기 위해서 는 4M (Material, Machine, Method, Men)의 요소를 면밀히 관리하 는 것이 매우 중요하다. 연료전지, 리튬이온2차전지 등 전지산업은 다른 제조산업과는 다른 특징이 있는데 이는 4M에서도 인력이 핵 심이라는 점이다. 이는 기본재료, 생산설비 및 제조공정 등 어느 한 분야에 치우치지 않은 균형 있는 시각과 통찰력을 갖은 연구개 발자 및 엔지니어의 역할이 매우 중요하다는 것을 의미한다. 아무 리 대기업이라도 설비 투자에만 집중하고 통찰력 있는 엔지니어를 확보하지 못할 경우 전지산업에서 생존하기 어렵다. 전지의 제조공 정은 일반적으로 전극공정, 조립공정 그리고 활성화(화성)공정으로 나뉘는데 이상의 가치 사슬은 전지의 종류에 따라서 크게 변하지 않는다.

우선 전극공정에 대해 살펴보면 연료전지나 수전해의 전극 촉매, 리튬이온2차전지의 활물질과 도전재 등 입자가 사용되는 전 극의 제조는 분산 용매의 사용 여부에 따라 습식 및 건식공정으로 나누어진다. 분산용매를 사용하지 않거나, 매우 소량을 사용하는 건식공정은 건조를 필요로 하지 않아 유틸리티 비용의 획기적 저

감에 따른 전지의 가격경쟁력을 확보할 수 있는 방법으로 인식되 고 있으나 생산 속도의 확보 및 최적 바인더의 선정은 해결해야할 문제이다. 일반적으로는 믹싱, 코팅과 건조로 구성된 슬러리 기반 의 습식공정이 널리 활용된다. 믹싱은 생산성, 분산성, 상안정성 등 을 고려한 슬러리 조성, 믹싱 설비 선정 및 공정 최적화가 필요하 다. 코팅은 콤마 코터, 슬롯-다이 코터, 바 코터, 잉크젯 코터, 스프 레이 코터 등이 활용될 수 있다. PEMFC 전극 제조를 위해 실험실 수준에서는 고체 조성이 낮은 저점도 슬러리를 이용한 스프레이 코터가 분산성 확보에 따른 고성능 구현을 위해 널리 사용되고 있 다. 하지만, 스프레이 코터는 슬러리의 비산 손실이 상당할 뿐 아 니라 생산성이 떨어지는 문제가 있다. 대규모 양산공정이 확립된 리튬이온2차전지와 같은 고속의 슬롯-다이 코터를 사용하기 위한 연료전지 혹은 전해조용 전극공정 개발이 필요하다. 고압 운전을 위한 대용량 PEM 전해조 스택이 원형으로 제조되는 것을 고려하 면 패턴 코팅에 대한 연구개발 역시 필요하다. 건조는 슬러리 내 재료의 밀도차에 의한 마이그레이션의 영향을 살펴보는 것이 중요 하다. 건조를 위해 필요한 온도, 시간 등 조건에 따른 유변학적 검 토를 통해 폭 및 높이 방향으로 기본 재료의 분산 편차에 대한 현 수준 파악과 개선이 따라야 한다. 물론 스프레이 코터를 활용할 경 우 기재의 온도 설정에 따라서 슬러리 액적의 건조가 빠르게 이루 어져 건조 중 발생 가능한 높이 방향 편차를 줄일 수 있다. PEMFC 의 경우 최적화된 기공 설계가 물 관리 등을 고려한 성능 확보를 위해 중요하고 프레스를 이용한 MEA 제조 품질에 영향을 줄 수 있으므로 전극의 프레스 공정 도입 여부 및 적용에 신중해야 한다.

C. 전극 바인더 혹은 이오노머

PEM 수전해조의 기본 재료는 수소극의 경우 탄소 담지 백금 나노 촉매와 Polyfluorosulfuri acid (PFSA) 이오노머/바인더, 그리 고 분산 용매이며, 산소극의 경우 이리듐 산화물과 PFSA 이오노머 /바인더, 분산용매이다 [6][7].

리튬이온2차전지나 슈퍼커패시터의 경우 styrene-butadiene rubber (SBR), polyvinylidene fluoride (PVdF), polytetrafluoro ethylene (PTFE, Teflon)가 전극 입자간의 결착력을 확보하기 위한 바인더로서 널리 사용된다. PVdF와 polychlorotrifluoroethylene (CTFE) 혹은 hexafluoro propylene (HFP)의 공중합체가 더 낮은 탄성계수를 바탕으로 전극과 분리막의 용이한 접착 계면을 형성하 기 위해 사용되기도 한다. 고분자 전해질 연료전지의 경우 바인더 로 전해질막과 동일한 소재인 perfluorosulfonic acid (PFSA)계 고 분자가 사용될 수 있으며, 대표적인 예가 Nafion이다. Nafion은 소 수성의 teflon backbone과 친수성의 side chain으로 구성되어 있다 [8]. 낮은 탄성계수의 teflon backbone은 전극촉매 입자간의 우수 한 결착력을 제공하고, 곁가지 사슬에 위치한 sulfonate는 수소이 온(H+) 전도의 매개체가 된다.

따라서, PEMFC에서 사용하는 Nafion 바인더는 이오노머라는 이름으로 불리기도 한다. 고농도 바인더 분산액의 사용은 고형분의 조성이 높은 슬러리의 제조를 가능하게 한다 [9]. 고형분의 조성이 높으면 슬러리의 점도가 상승하여 상의 안정성이 높아지고 슬러리 의 분산성이 개선된다. 또한, 건조를 통해 제거해야 할 용매의 양 이 작아져 급속 건조가 가능해지고 건조 중 발생가능한 입자의 마 이그레이션이 줄어 완성된 전극에서의 분산도 개선된다. 하지만, N-Methylpyrolidone (NMP), dimethyl sulfuroxide (DMSO), dimethyl acetamide (DMAc), N-methyl formamide (NMF), ethylene glycol (EG), glycerol 등 유기용매를 사용할 때는 비용, 끓는점, 안전성 등 다양한 항목을 고려하여야 한다. PEM 수전해조의 경우 건식 수소



Fig. 4. 이오노머/바인더 조성에 따른 PEM 전해조 성능 평가.



Fig. 5. 이리듐 산화물 조성에 따른 PEM 전해조 성능 평가.

극 (dry cathode) 방식으로 작동된다 하더라도 물이 직접적으로 공 급되는 산소극 뿐 아니라 수소극에도 얼마간의 습기가 머무르게 된다. 결과적으로 산소극과 수소극에 존재하는 물은 수소이온의 전 도체 역할을 할 수 있기 때문에 반드시 PFSA계열의 바인더가 필 요하지 않을 수 있다. 최근 100% 수계 PVdF, 혹은 100% 수계 테 플론 분산액이 개발되기도 했지만 계면활성제의 제거 등 전극 제 조에 활용되기 위해 해결해야할 이슈가 남아있다. 본 연구에서는 우선 PFSA계 이오노머 중에서도 널리 사용되는 당량 1,100 g의 Nafion을 사용하여 이오노머의 조성에 따른 PEM 전해조의 성능을 평가하였다.

Fig. 4(a)는 산소극 이오노머의 조성에 따라 달리 제조된MEA

의 성능을 평가한 것이다. CV 혹은 LSV를 이용하여 1.0 V부터 2.0 V의 범위에서 I-V를 측정하였으며, Fig. 4(b)는 galvanostatic으로 0 에서 2.0 A/cm²까지 정전류 step을 평가한 결과이다. 전압 및 전류 인가, 즉 평가 방식에 따라서 유의미한 성능차이를 확인할 수 없었 다. 하지만, 이오노머의 조성에 따른 특정 전위(1.6 V)에서의 전류 밀도는 명확히 구분이 되었다. 완성된 전극 기준 15%의 이오노머 를 사용하였을 때가 10% 혹은 20%를 사용하였을 때 대비 성능이 우수하였다. 이는 실험의 재현성과 반복성을 확인하기 위한 목적으 로 동일한 조건에서 5개 이상의 MEA를 2인의 실험자가 반복, 교 차하여 제조하고 평가를 진행한 결과이다. 특히 Fig. 4(d)의 임피던 스 결과를 살펴보면 이오노머의 조성에 따라 high frequency resistance(HFR, Ro)는 10%, 15%까지는 차이를 보이지 않다가 20%에서 큰 수치를 보였다. 이는 Gasteiger가 발표했던 결과와 일 관된 경향을 확인할 수 있다 [10]. Gasteiger의 발표에서는 2~3% 의 낮은 이오노머 조성으로도 전극을 제조하여 수전해 성능을 평 가하였다. 물론 15% 대비해서는 낮지만 수전해로 활용 가능한 수 준의 성능을 보여준다. 이오노머 사용을 줄이는 것에서 경제적 장 점을 찾을 수도 있다. 하지만, 전극 및 MEA의 제조 과정에서 전극 탈리 및 깨짐, 전사 불량 등의 이슈를 초래할 수도 있으므로 이오 노머 혹은 바인더의 사용을 줄이는 것에는 신중해야 한다.

D. 산소극 이리듐 산화물 로딩 최적화

본 연구에서 수소극의 전극 촉매로 46.8 wt% Pt/C (TKK, Ketjan Black)을 0.4 mg/cm²의 로딩으로 사용하였다. 산소극은 IrO2 (Premion)을 사용하였으며 1,2,3,4 mg/cm²의 다른 로딩을 적 용하여 로딩을 최적화하기 위한 실험을 진행하였다. Fig. 5(a)와 같 이 CV를 통해 얻은 I-V curve를 바탕으로 한 반복실험의 결과를 박 스 플롯으로 도시하였다. 결과적으로 2 mg/cm²의 로딩을 적용하였 을 때 1.6,2.0 V에서 모두 최고의 전류밀도를 얻을 수 있었다. 로딩 이 1 mg/cm²으로 낮을 때는 2 mg/cm² 대비 중간값 기준으로 약 62%의 성능을 얻을 수 있었는데 이는 낮은 로딩의 적용으로 전기 화학반응을 일으킬 수 있는 이리듐 산화물 전극 표면의 절대적인 수치가 낮아서이다. 또한 로딩이 3과 4 mg/cm²으로 증가했을 때 순차적으로 전류밀도가 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 전기전도 가 낮은 산화물 기반의 전극에서 높이 방향으로 전기전도의 길이 쉽게 형성되기 어렵기 때문일 것이다. 리튬이온2차전지의 경우 4.0 V 이상의 고전압전지 개발을 위해 코발트 산화물 혹은 니켈-망간-코발트 산화물 등 산화물기반의 활물질(active materials)이 적용된 다. 약 95%의 조성으로 전기차용 배터리에 요구되는 에너지밀도 (Wh/kg 혹은 Wh/L)를 충촉하기 위해 20 mg/cm² 이상의 고로딩 (high loading) 양극이 제조된다. 그리고, 2~4% 수준의 Super P, Denka Black 등 그라파이트 탄소 입자가 도전재로 사용된다. 이러 한 배터리 양극의 제조과정을 PEM 전해조의 산소극의 제조에 적 용해볼 수 있겠으나 PEM 전해조 스택의 설계 기준인 2 A/cm²의 전류밀도를 구현하기 위해 필요한 약 1.5~2.0 V의 높은 전위에서 안정성이 높은 도전재 재료를 선정하기 어려운 문제가 있다.

E. 전해질막의 두께

실제 수전해조는 30 bar 이상의 고압 운전이 요구되는 경우 가 많다. 고압 운전은 수전해조의 성능을 향상시킬 뿐 아니라 수소 압축기의 요구 성능을 경감시켜 간단한 수전해 BOP 구성을 가능 하게 한다. PEM 전해조 고압 운전의 필요성 때문에 MEA에 사용되 는 전해질막의 두께를 높게 가져가기 어려운 문제가 있다. 얇은 전 해질막을 사용할수록 산소극에서 전해질막을 거쳐 수소극으로의 수소이온의 전도가 용이해지는 이유로 수전해 성능이 증가한다. 실 제로 Fig. 6과 같이 Nafion 212 대비 두께가 1/2인 Nafion 211을 적용하였을 때 5~6배 이상의 수전해조 성능이 확인된다. 전해질막 두께에 따른 MEA 성능 평가 결과 211막 적용 시 1.6 V 기준 약 4 A의 높은 전류밀도 확인되었으나, 고압 운전에서 MEA 안정성을 확보하기 위해 212 대비 두께가 2.5배, 3.5배인 115, 117 등의 전 해질막이 실제 수전해조 스택에 적용되는 것이 일반적이다. 물론, 리튬이온2차전지용 분리막과 유사한 구조의 다공성 불소계막에 PFSA가 함침된 강화막을 사용해볼 수 있겠으나 안전성 확보가 매 우 중요한 PEM 전해조에 적용하는 것은 수전해조의 성능뿐 아니 라 안전성 측면에서 충분한 검토가 이루어져야 한다. 115막 적용 시 212막 대비 60% 수준의 전류밀도를 확인할 수 있었다. 115막 과 212막에 따른 2.0 A/cm²에서의 전압차는 약 0.2~0.3 V이며 1.5 A/cm²에서는 약 0.2 V이다. 기준 전류밀도가 낮을수록 막의 두께 에 따른 전압차가 작으며 산소극의 소재 열화를 저감할 수 있을 것이다.

F. MEA 제조

PEM 전해조는 PEMFC의 MEA와 기본재료에서 일부 차이가 있지만 구조적으로 큰 차이는 없다. MEA는 일반적으로 고온 및 고 압의 라미네이션 공정으로 MEA가 제조된다. 낮은 연구개발단계에 서는 전극 및 조립공정에서 비연속식 공정이 적용될 수 있다. 하지 만, 수소경제 확대에 따른 경제성을 고려한 대규모 양산을 감안하 면 연속식 공정에 대한 검토가 필요하다. 조립공정의 구분은 전극 과 분리막(혹은 전해질막)의 절단 여부에서 발생한다. 전극과 분리 막의 절단 여부에 따라 다양한 리튬이온2차전지의 조립공정이 가 능한데 생산성에서는 전극과 분리막이 절단되지 않고 조립되는 원 통형전지가 가장 우수하다. 파우치형 전지의 경우 절단 여부에 따 라 Lamination & Stacking (L&S), Z-Stacking, 봉입식 공정 등 다양 한 조립공정이 알려져 있다. 하지만 상대적으로 원통형전지에 비해 생산성이 떨어지기 때문에 조립공정 종류별로 생산성을 높이기 위 한 연구개발이 꾸준히 이루어져왔다. PEMFC의 경우 전극과 전해질 막이 절단된 형태로 MEA가 조립될 수밖에 없어 리튬이온2차전지 만큼의 양산성을 확보하는 것은 근본적으로 매우 어렵다. 하지만, 수소경제의 성공을 위해 그린수소를 생산하는 수전해조와 수소를 연료로 사용하는 연료전지의 가격경쟁력 확보는 무엇보다 중요하 다. 비백금계 전극촉매, 비불소계 전해질막 등 저비용 재료를 적용 하고 분리판, gas diffusion layer (GDL), porous transport layer (PTL) 등의 국산화도 필요하지만 MEA의 생산성을 확보하는 것은 가격절 감효과를 낼 수 있는 가장 중요한 주요인자이다 [11][12].

일반적으로 알려진 MEA의 제조는 크게 3가지 방식으로 구분 된다. 첫째는 Catalyst-Coated Substrate (CCS) 방식으로 반응물 및 생성물의 확산과 집전체로서의 기능을 하는 지지체(carbon paper 등)의 표면에 촉매층을 코팅, 건조하고 적절한 크기로 절단한 후 전해질막과의 라미네이션으로 MEA를 제조하는 방식이다. 둘째는 전해질막의 양면에 전극을 직접 코팅하는 방식으로 Catalyst-Coated Membrane(CCM)으로 불린다 [13]. 셋째는 별도의 이형필 름 표면에 촉매층을 코팅, 건조한 후 전해질막 표면에 전사(Decal transfer)하여 MEA를 완성한다 [14]-[16]. CCM 방식의 경우 slotdie 코터 등으로 패턴 코팅을 적용할 경우 전극의 절단이 불필요 하고 전극과 전해질막간의 접착 구현이 용이하다. 또한 다른 공정



Fig. 6. 전해질막 두께에 따른 PEM 전해조 성능 평가.

대비 촉매 로딩이 높은 전극 제조가 용이할 수 있다. 하지만, 전극 과 조립공정의 구분이 어려워 공정 관리가 어렵고, 권취 풀린 전해 질막의 대기 노출 기간이 길어 공정 라인의 습도, 온도 등 관리가 중요하다. 또한 압착 과정에서 코팅된 전극의 탈리 가능성이 높다. 따라서, 비연속식 배치 타입으로는 막-전극 접합체를 제조하는 데 적용할 수 있겠으나 양산을 위한 연속식 roll-to-roll 공정으로 적 용하기는 어렵다. CCS 방식의 경우 전극과 조립공정의 구분이 가능 해 공정 관리가 용이하다. 전해질막의 권취 풀린 기간이 짧아 CCM 대비하여 라인의 습도, 온도 관리가 용이하다. 연속식 roll-toroll 공정 구현이 용이하고 지지체(carbon paper 등)를 포함하여

막-전극 접합체를 제조하기 때문에 스택 공정이 간소화될 수 있다. 보다 구체적으로 CCS 공정에 의한 막-전극 접합체 제조는 기술측 면에서 전극과 전해질막간 접착을 구현하기 어려울 수 있어 라미 네이션을 위해 과한 온도, 압력, 시간 등이 설정되어야 한다. 대면 적의 막-전극 접합체 제조를 위한 거대한 프레스 설비의 온도 및 압력 설계가 어렵다. 공정 조건의 off-set 등 설계 반영 필요할 수 있으며, 공정 조건 인가의 반복성(Repeatability) 및 재현성 (Reproducibility) 확보가 어려울 수 있다. 과한 라미네이션에 따른 전해질막 및 바인더(이오노머)의 주재료인 Perfluorosulfonic acids(PFSAs)의 손상을 방지하기 위해 곁가지 사슬 말단에 존재하 는 술폰산기(-SO3)의 양이온(H+)에서 Na+, K+, Tert-butylammonium (TBA)+으로 치환 및 역치환 공정이 필요할 수 있다. 연료극과 공 기극의 치수를 다르게 설계하기 어렵다. 다른 크기의 연료극과 공 기극을 적용할 경우 큰 전극의 모서리에서 전극 깨짐 등의 불량이 발생할 수 있다. 또한, 지지체를 포함한 절단에서 절단면의 품질 확보가 필요하다. 막-전극 접합체 품질에서는 다공성 지지체 표면 에 전극 슬러리를 코팅하기 때문에 슬러리의 지지체 기공 내 침입 에 의한 지지체 성능 저하가 발생할 수 있다. 완성된 막-전극 접합 체의 전극 모서리부에서의 전해질막 손상(Edge-failure)에 의한 초 기성능 저하 (수소 및 산소 혼입에 따른 혼합 전위(Mixed Potential) 발생으로 저전압 발생 등) 공기극에서 불완전 환원으로 발생한 히드록실(hydroxyl, HO·) 또는 히드로퍼옥시(hydroperoxyl, HO2·) 라디칼의 음극으로의 수송이 원활 해져 고분자 전해질막 혹 은 음극 바인더(혹은 이오노머)의 열화가 가속된다. 비용은 대면적 막-전극 접합체 제조를 위한 프레스(평판 혹은 회전 롤 프레스) 설 비의 거대화로 공정비 증가 거대한 프레스 설비 운용을 위한 유틸 리티 비용이 증가한다. 균일한 라미네이션 접착 계면 형성을 위해 공정 속도 상향에 제약이 있어 생산 능력의 충족이 어려운 문제가 있다. 전사(Decal transfer) 방식의 경우 CCM과 유사한 공정 흐름 과 장점을 갖지만 이형 필름을 사용해야 해서 재료비가 증가하고, 전사 효율을 고려할 때 공정 속도의 상향이 어려워 생산 능력을 확보하기 어렵다. 또한, CCM과 마찬가지로 전극과 전해질막간 접착 구현을 위해 과한 라미네이션 조건이 필요할 수 있다.

PEM 전해조의 막-전극 접합체의 제조를 위해 CCS 방식을 고 려하면 이리듐 산화물의 촉매층을 PTL로 사용하는 Ti felt에 직접 코팅하기 어렵다는 점을 고려해야 한다. Ti felt에서 높이방향의 한 쪽으로 치우쳐 도금하여 이리듐 산화물층을 형성하는 방식이 보고 되어 있는데 이를 활용하면 CCS 방식이 가능할 수 있다. 이리듐산 화물 백금 촉매가 사용되는 수소극은 촉매층이 GDL인 카본페이퍼 의 기공을 막지 않도록 카본페이퍼의 표면에 선택적으로 코팅될 수 있게 제조해야 한다. 이를 위해 전극 슬러리의 분산을 개선하기 위해 사용할 수 있는 용해도상수가 낮은 알코올이나 케톤의 사용 에 주의해야 하며 가능한 물의 비중을 높여야 한다. 아니면 전극의 코팅 이후 슬러리의 카본페이퍼 내 침적을 최소화할 수 있도록 급 속건조가 가능한 슬러리 조성과 건조공정에 대한 연구개발이 필요 하다. 예를 들어 리튬이온2차전지용 분리막은 polyethylene, polypropylene 등 다공성의 올레핀계 분리막 표면에 알루미나 등 금속산화물 입자층을 형성하는 공정이 이미 완성되어 있기 때문에 이를 참고하여 CCS용 수소극을 개발할 수 있을 것이다. CCM은 스 프레이 코터를 탈피한 슬롯다이 코터 등 양산 코터의 적용성을 확 보해야 한다. 원형 등 다양한 형태의 전극을 제조하기 위해 패턴 코팅이 가능한 잉크젯 코터 등을 고려할 수 있다. 전해질막에 사용 되는 보호필름을 적절히 활용하여 슬러리 분산용매에 의한 전해질 막의 물리적 변형을 최소화해야 한다. 데칼법은 PEMFC와 마찬가 지로 전사품질의 확보가 중요하다. 특히, 산소극 로딩은 2~3 mg/cm²으로 수소극 0.4~0.5 mg/cm² (전체 촉매 기준) 대비 높기 때문에 산소극 전사 품질에 대한 고려가 필요하다. 실험실 수준에 서는 소형 프레스를 이용해서도 손쉽게 제조가 가능하다. 하지만 양산을 고려하면 대면적 제조가 가능한 대형 프레스가 사용되어야 하고 막-전극 접합체 대형화를 위한 균일 압력, 온도, 시간 등 최 적화가 필요한 변수가 많아진다. 생산성을 고려하면 대형 일축프레 스보다는 롤프레스가 적용되어야 하지만 전사품질의 확보 가능성 은 떨어지게 된다. 이상을 종합적으로 고려하면 전해조의 수소극과 산소극을 다른 형태로 제조하여 조합하는 방식을 채택하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어 전사와 코팅 품질을 극대화할 수 있도 록 공정의 영역을 제한하여 전제 조립공정을 설계하면 전해조의 생산성까지 확보할 수 있는 공정의 개발이 가능해질 것이다.

III. Conclusion

수소경제의 성공적 실현에 의한 에너지원 다각화 그리고 우 리나라의 에너지자립을 위해서는 수소경제 가치사슬의 주요 기술 에 대한 경쟁력 확보가 필요하다. 구체적으로는 고성능, 저비용, 고 내구성을 갖춘 수전해조 및 연료전지의 개발과 함께 생산성에 대 한 연구개발이 집중되어야 한다. 특히, 경제성을 갖춘 저비용의 수 소 생산 및 활용시스템 개발은 수소 경제의 실현에 매우 중요하다. 그린수소의 생산을 담당하는 PEM 전해조 생산의 생산성 확보는 수소생산의 가격 경쟁력을 가져와준다. 따라서, 양산공정이 확립된 리튬이온2차전지와 같은 다른 종류의 전기화학적 에너지변환저장 장치의 생산 관련 연구개발 사례를 벤치마킹하여야 한다. 특히, PEMFC 및 PEMEC는 막-전극 접합체 및 스택 구조상 생산성이 낮 은 분명하기 때문에 이를 극복할 수 있는 혁신공정의 연구개발이 필요하다. 이러한 관점에서 우리는 우선 고분자 전해질막 전해조의 막-전극 접합체 제조에 대한 기초 연구를 수행하였으며 특히, 산소 극에서는 2 mg/cm²의 이리듐 산화물 조성, 15%의 이오노머/바인 더 조성에서 최저 저항 및 최고 성능을 얻을 수 있었다. 수소극의 경우 탄소 담지 백금 촉매의 종류에 따라서 최적 조성이 달라질 수 있다.

전해질막 두께는 실험실 수준에서는 얇을수록 높은 성능이 확인되지만 실제 가압운전 등을 고려하면 두꺼운 전해질막이 적용 된 막-전극 접합체의 성능 향상에 대한 고찰이 보다 필요하다.

Acknowledgment

This research was supported by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning funded by the Korea government MOTIE (2019281010007A)

References

- [1] P. H. Heiko Ammermann Mirela Atanasiu, Jo Aylor, Markus Kaufmann, Ovidiu Tisler, "Advancing Europe's Energy Systems: Stationary Fuel Cells in Distributed Generation," Roland Berger Strategy Consultants, Munich, 2015.
- [2] S. C. Lee and W. Y. Jung, "Analogical understanding of the Ragone plot and a new categorization of energy devices," Energy Procedia, vol. 88,

pp. 526-530, 2016, doi: 10.1016/j.egypro.2016.06.073.

- [3] B. James, "Fuel Cell Systems Analysis, US DOE Annual Merit Review," Washington DC, 2019.
- B. Choi et al., "High Performance CeO[sub 2]- and Ce[sub 0.8]Sm[sub 0.2]O[sub 2]-Modified Pt/C Catalysts for the Cathode of a DMFC," J. Electrochem. Soc., vol. 156, no. 7, p. B801, 2009, doi: 10.1149/1.3125803.
- [5] B. Choi, H. Yoon, I. S. Park, J. Jang, and Y. E. Sung, "Highly dispersed Pt nanoparticles on nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles and their enhanced activity for methanol oxidation," Carbon N. Y., vol. 45, no. 13, pp. 2496–2501, 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.08.028.
- [6] B. Choi, D. A. Langlois, N. Mack, C. M. Johnston, and Y. S. Kim, "The Effect of Cathode Structures on Nafion Membrane Durability," J. Electrochem. Soc., vol. 161, no. 12, pp. F1154–F1162, 2014, doi: 10.1149/2.0151412jes.
- [7] B. Choi et al., "Enhanced methanol tolerance of highly Pd rich Pd-Pt cathode electrocatalysts in direct methanol fuel cells," Electrochim. Acta, vol. 164, pp. 235–242, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.203.
- [8] R. S. Yeo, "Dual cohesive energy densities of perfluorosulphonic acid (Nafion) membrane," Polymer (Guildf)., vol. 21, pp. 432–435, 1980, doi: 10.1016/0032-3861(80)90015-4.
- [9] Y. S. Kim, C. F. Welch, R. P. Hjelm, N. H. Mack, A. Labouriau, and E. B. Orler, "Origin of Toughness in Dispersion-Cast Na fi on Membranes," Macromolecules, vol. 48, pp. 2161–2172, 2015, doi: 10.1021/ma502538k.
- [10] M. Bernt and H. A. Gasteiger, "Influence of Ionomer Content in IrO 2

/TiO 2 Electrodes on PEM Water Electrolyzer Performance," J. Electrochem. Soc., vol. 163, no. 11, pp. F3179–F3189, 2016, doi: 10.1149/2.0231611jes.

- [11] D. Banham, J. Choi, T. Kishimoto, and S. Ye, "Integrating PGM-Free Catalysts into Catalyst Layers and Proton Exchange Membrane Fuel Cell Devices," Adv. Mater., vol. 31, pp. 1804846–1804851, 2019, doi: 10.1002/adma.201804846.
- [12] D. Banham et al., "Critical advancements in achieving high power and stable nonprecious metal catalyst – based MEAs for real-world proton exchange membrane fuel cell applications," Sci. Adv., vol. 4, p. eaar7180, 2018, doi: 10.1126/sciadv.aar7180.
- [13] M. S. Wilson, J. A. Valerio, and S. Gottesfeld, "Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabridated thermoplastic ionomers," Electrochim. Acta, vol. 40, no. 3, pp. 355–363, 1995, doi: 10.1016/0013-4686(94)00272-3.
- [14] M. S. Wilson and S. Gottesfeld, "Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes," J. Appl. Electrochem., vol. 22, pp. 1–7, 1992, doi: 10.1007/BF01093004.
- [15] S. Q. Song et al., "Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance," J. Power Sources, vol. 145, pp. 495–501, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.069.
- [16] S. Jeon et al., "Effect of ionomer content and relative humidity on polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) performance of membrane-electrode assemblies (MEAs) prepared by decal transfer method," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 35, no. 18, pp. 9678–9686, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.044.