

수전해 반응에 의한 고분자 전해질 연료전지 전극과 막의 열화

정재현 · 신은경 · 정재진 · 나일채* · 추천호** · 박권필†

순천대학교 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
*(주)CNL Energy
540-742 전남 순천시 매곡동 315
**(주)ETIS

415-813 경기도 김포시 고천읍 풍곡리 431-1
(2014년 4월 8일 접수, 2014년 4월 30일 수정본 접수, 2014년 5월 10일 채택)

Degradation of Electrode and Membrane in Proton Exchange Membrane Fuel Cell After Water Electrolysis

Jae-Hyeun Jeong, Eun-Kyung Shin, Jae-Jin Jeong, Il-Chai Na*, Cheun-Ho Chu** and Kwon-Pil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea
*CNL Energy Co, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea
**ETIS Co, 431-1 Pungok-ri, Gochon-eup, Gimpo, Gyeonggi, 415-813, Korea
(Received 8 April 2014; Received in revised form 30 April 2014; accepted 10 May 2014)

요 약

고분자 전해질 연료전지로 물을 전기분해하여 수소와 산소를 발생시킬 수 있다. 그러나 1.7V 이상의 높은 전압에서 수전해 반응이 일어나므로 전극과 고분자 전해질 막의 열화가 빠르게 진행된다. 수전해 과정에서 anode의 열화를 방지하기 위해 촉매로 지지체 없는 IrO₂를 보통 사용하는데 본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지용 Pt/C 촉매를 수전해 반응에 그대로 사용했을 때 전극과 막의 열화 현상을 분석하였다. 1.8~2.0 V 전압 범위에서 수전해 반응 후 고분자 전해질 연료전지 구동 조건에서 I-V, CV, 임피던스, LSV를 측정했다. 수전해 전압이 높을수록 전극과 막의 열화 속도가 증가하였다. 2.0 V에서 1분 동안 수전해 반응했을 때 수소 수율은 88%였고, 전극과 고분자 막이 열화되어 0.6 V에서 성능이 49% 감소하였다.

Abstract – Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) can generate hydrogen and oxygen from water by electrolysis. But the electrode and polymer electrolyte membrane degrade rapidly during PEM water electrolysis because of high operation voltage over 1.7V. In order to reduce the rate of anode electrode degradation, unsupported IrO₂ catalyst was used generally. In this study, Pt/C catalyst for PEMFC was used as a water electrolysis catalyst, and then the degradation of catalyst and membrane were analysed. After water electrolysis reaction in the voltage range from 1.8V to 2.0V, I-V curves, impedance spectra, cyclic voltammograms and linear sweep voltammetry (LSV) were measured at PEMFC operation condition. The degradation rate of electrode and membrane increased as the voltage of water electrolysis increased. The hydrogen yield was 88 % during water electrolysis for 1 min at 2.0V, the performance at 0.6V decreased to 49% due to degradation of membrane and electrode assembly.

Key words: PEMFC, Water Electrolysis, Hydrogen, MEA, Degradation

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 수소와 산소를 반응시켜 물을 생성하면서 전기를 발생시키는 에너지 변환장치이다. PEMFC 전극 촉

매로 백금을 사용하는데 물을 전기분해할 때도 백금 전극이 이용되므로 연료전지 장치로 물을 전기분해하여 수소를 발생시킬 수 있다 [1]. 그리고 고전적인 물 전기분해 방법인 알칼리 수전해 방법은 이온전도를 위해 KOH를 사용했는데, 이온전도를 위해 수소 이온 전도성 고분자 막을 사용한 고분자 전해질 막(Polymer Electrolyte Membrane, PEM) 수전해(Water Electrolysis) 방법이 최근에 많이 연구 개발되고 있다[1-10]. PEM 수전해는 고순도의 수소를 얻고 효율이 높으며 간결한 시스템의 장점이 있으나 고가이고 내구성이 약한 점이 해결해야 할 과제다.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

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.

PEMFC는 물 전기 분해에 필요한 촉매와 이온 전도성 막이 모두 있으므로 전기 기능과 전기분해 기능 양방향으로 사용할 수 있다. 이와 같은 성질을 이용해 연구 개발되고 있는 것의 한 예로 인공위성 등에 이용될 일체형재생전지(Unitized Regenerative Battery)가 있다[11]. 인공위성은 주간에는 태양전지로부터 전력을 공급받고 야간에는 위성의 지속적인 임무수행을 위해 내부전기에너지를 필요로 한다. 일체형재생전지는 태양광전지에서 발생한 전기로 물을 전기 분해하여 자체적으로 수소와 산소를 발생시켜 저장했다가 야간에 수소와 산소를 연료로 하여 동일 시스템을 연료전지 모드로 구동함으로써 전기에너지를 얻어내는 새로운 개념의 충전전 가능한 시스템이다. 이 때 연료전지모드의 구동을 통해 생성된 물은 다시 전기 분해를 통해 수소와 산소를 재생함으로써 반영구 자발적 전력공급 시스템이 가능하다.

일체형재생전지를 반영구적인 목적으로 사용하기 위해서는 내구성이 높아야 하는데, 일반적인 고분자 전해질 연료전지도 수명이 짧다는 문제점이 있듯이 일체형재생전지도 내구성 문제가 대두되고 있다. PEMFC 내구성은 주로 고분자 막의 열화와 전극 열화에 의해 감소한다. 전해질 막 열화는 높은 전압에서 산소 라디칼 발생에 의한 전기화학적 열화에 의해 주로 발생하고, 전극 열화는 높은 상대습도에서 전압 변동에 따른 백금 촉매 입자의 성장에 의한 활성 면적 감소와 역전위 발생에 의한 탄소지지체 소실이 주요 원인이다. 물 전기분해는 1.7 V 이상의 높은 전압에서 진행되기 때문에 막과 전극의 열화 속도를 높여 수명이 짧아질 수 있는 조건이다.

본 연구에서는 PEMFC MEA를 그대로 사용해 물 전기분해를 했을 때 전극과 불소계 고분자 전해질막이 어떻게 열화하는지 확인하여 PEMFC 내구성 및 신뢰성 향상과 일체형재생전지와 PEM 수전해 연구의 기초자료로 사용하고자 한다.

2. 실험

PEM 수전해는 PEMFC용 셀을 이용했고 MEA도 0.4 mg/cm² 백금이 함유된 PEMFC용 전극의 MEA(3M Co)를 사용하였다. Potentiostat (Solatron, SI 1287)로 일정전압을 유지하면서 발생하는 수소는 메스 실린더를 이용한 수상치환 방법으로 포집하였고, 물의 온도에서 포화되었다고 가정해 수증기압을 제외한 양으로 수소발생량을 산출하였다.

수전해 후에 MEA의 열화 현상은 PEMFC 구동조건에서 측정하였다. 전기화학적 방법에 의해 측정된 MEA의 열화 특성은 수소투과도(LSV), 전기화학적 표면적(Electrochemical surface area, ECSA), 임피던스에 의한 막 저항 및 부하전달 저항(Charge transfer resistance, CTR) 측정 등이었다. 수소투과도 측정을 위한 LSV 측정은 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70 °C, 상대습도 100%에서 scan rate 1 mV/sec로 0~0.5 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다.

전극 활성면적 분석을 위한 ECSA는 Potentiostat를 이용해 Cyclo voltammetry(CV)로 측정하였다. CV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70 °C, 상대습도 100%에서 scan rate 30 mV/sec로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 16 cycle 후 측정된 값을 택했다.

막 저항 및 부하전달 저항은 임피던스 분석기(Solatron, SI 1287)를 이용해 측정하였다. 임피던스 측정은 anode와 cathode에 각각 수소

(93 ml/min)와 공기(296 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70 °C, 상대습도 100%, DC current 1A, AC amplitude 100 mA, Frequency 10,000~0.1 Hz 범위에서 측정하였다.

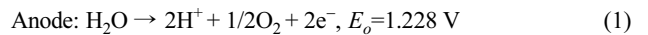
열전도도 검출기(TCD)와 분자체 칼럼(molecular sieve column, 5A F-3847, 3.0 m, 3.0 mm ID)을 장착한 기체 크로마토그래프(GC, SHIMADZU GC-4B)로 수소와 CO₂를 분석하였다. CO₂의 retention time은 9분이었다.

수전해 후 MEA의 두께 변화는 주사전자현미경(JEOL-JSM-T330A, KBSI Suncheon center)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PEM 수전해 반응에 의한 수소 발생

아래 반응식처럼 수전해 반응은 이론적으로 1.228 V 이상에서 진행되지만 실제 조건에서는 1.7 V 이상에서 수소를 발생시키므로 1.8 V, 1.9 V, 2.0 V에서 각각 200초 동안 전류 변화를 측정해 Fig. 1에 나타냈다.



전압이 증가할수록 전류 값이 증가해(Fig. 1) 즉 수소발생 반응에 이용된 전류인 파라데이 전류(Faradaic current)가 높아져서 수소발생 속도가 증가함을 Fig. 2에서 보이고 있다.

1.8 V에서 수소발생속도가 0.15 ml/s에서 2.0 V에서는 0.52 ml/s로 증가해 0.2 V의 전압상승으로 수소 발생속도는 3.5배 증가했다.

Fig. 1에서 각 전압에서 전류가 일정하게 유지되지 않고 감소했다. 이것은 높은 전압에서 MEA 열화에 의해 즉 전극 촉매나 지지체의 열화에 의한 산화 환원반응 속도의 감소와 전해질 열화에 의한 이온 전도도의 감소에 기인한 것으로 본다. 전압이 높을수록 전류 감소 속도가 증가해서 수전해 전압이 높을수록 MEA 열화 속도가 증가한 결과라고 할 수 있다.

전압에 따른 수소 수율 계산 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 전압이 증가할수록 수율이 증가했다. 수소 수율은 전류와 시간을 적분해서 전하량을 구한 다음 이 전하량이 모두 환원반응에 이용되어 발생한 수소량을 100%로 하고 실제 수소발생량을 비교해 구했다. 전압이 증가할수록 전기이중층 전류나 발열 등 비파라데이 전류(Nonfaradaic current)가 감소해 수소 수율이 증가한 것이라 보고, 또 하나는 발생

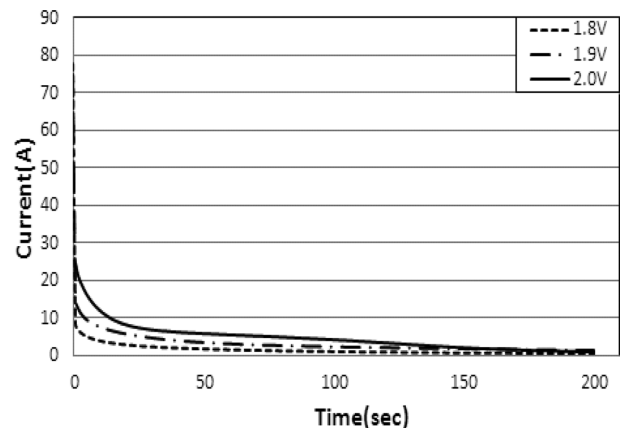


Fig. 1. Change of current during water electrolysis process.

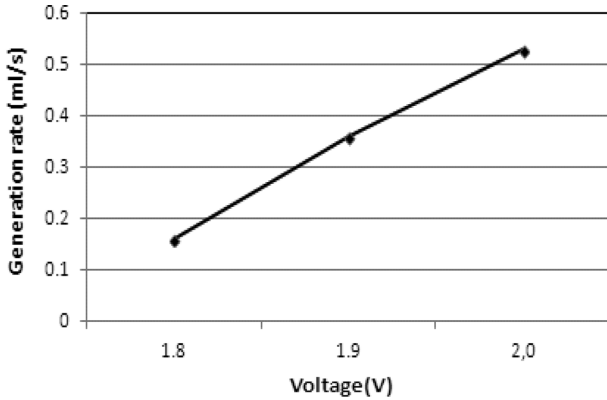


Fig. 2. Hydrogen generation rate during water electrolysis at various voltage.

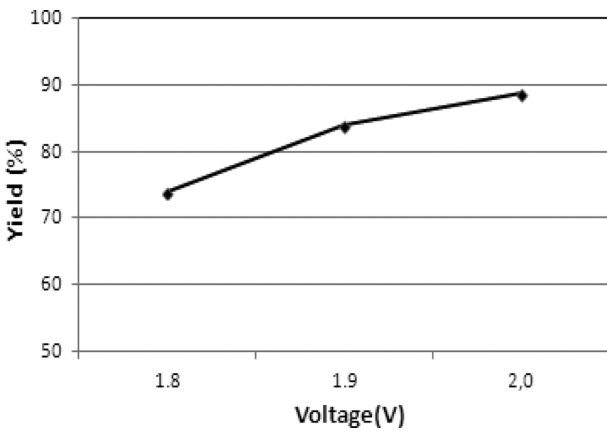


Fig. 3. Yield of hydrogen during water electrolysis at various voltage.

가스 중에 탄소지지체의 산화에 의한 이산화탄소 발생량이 많아져 수율이 증가할 수 있다고 본다. 그러나 이산화탄소 발생량은 수소 발생량에 비해 1% 이하로 매우 작기 때문에 수소 수율 계산에 큰 영향을 주지 않았다고 본다.

3-2. PEM 수전해 반응에 의한 MEA 열화

각 전압에서 1분 간 수전해 반응 후 MEA를 그대로 체결한 상태에서 anode에는 수소를 cathode에는 공기를 공급해 MEA를 활성화하고 PEMFC 구동조건에서 I-V 분극곡선을 측정해 Fig. 4에 나타냈다. 1.8 V에서 수전해 반응했을 때는 수전해 전 MEA 성능과 별 차이는 안보이고 있으나 1.9 V와 2.0 V에서는 처음 성능에 비해 약 1/2로 감소하였다. 50 mA/cm²의 낮은 전류 영역에서 전류 증가에 따른 전압 감소 속도가 수전해 전 MEA 비해 모든 전압에서 높아 전극 열화가 성능감소에 많은 영향을 줬음을 알 수 있다. 그리고 1.9 V와 2.0 V에서는 OCV(개회로 전위)도 감소하고 막 저항을 나타내는 50 mA/cm² 이상에서 기울기가 커져 막의 열화도 보인다. 그러나 1.8 V에서는 OCV가 약간 감소했지만 50 mA/cm² 이상에서 기울기가 처음 MEA의 기울기와 비슷해 막 열화는 아직 발생하지 않았음을 나타내고 있다.

Fig. 5의 임피던스 그래프에서도 볼 수 있듯이 1.8 V에서 수전해 반응한 것은 처음 MEA와 비슷하다. 그러나 1.9 V와 2.0 V는 I-V 곡선처럼 전하전달 저항(charge transfer resistance)이 비슷하게 증가하였다. 이를 통해 I-V 성능 감소가 주로 전극 열화에 의한 것임을 알

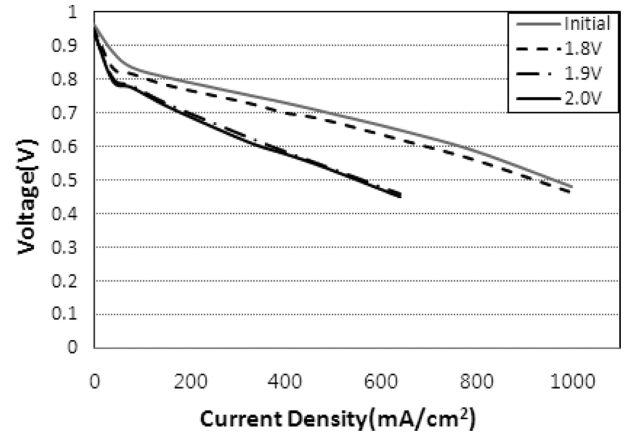


Fig. 4. Change of I-V curves after water electrolysis at various voltage.

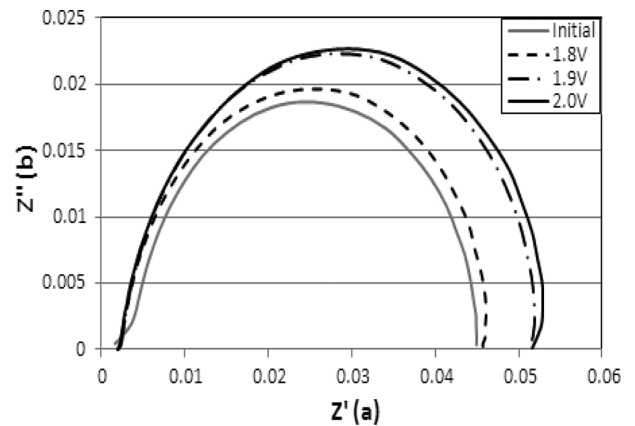


Fig. 5. Change of impedance curves after water electrolysis at various voltage.

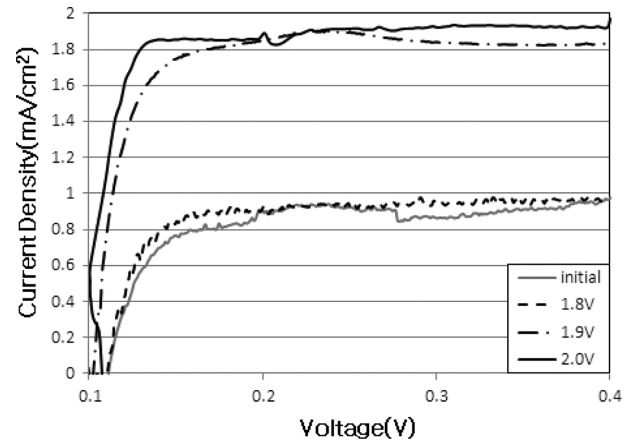


Fig. 6. Change of hydrogen crossover current after water electrolysis at various voltage.

수 있다. 수전해 전후 HFR(High Frequency Resistance)의 변화는 거의 없어 전해질막의 열화는 임피던스 분석에서는 나타나지 않았다.

고분자 전해질 막의 열화를 확인하기 위해 수소 투과도를 LSV로 측정해 Fig. 6에 나타냈다. 1.8 V에서는 수소 투과 전류밀도(hydrogen crossover current density)가 거의 증가하지 않았으나 1.9 V와 2.0 V에서 수전해 반응이 일어났을 때는 1.9 mA/cm² 까지 증가해 처음 막의 약 2배가 되었다. 전해질 막의 전기화학적 열화는 높은 전압에

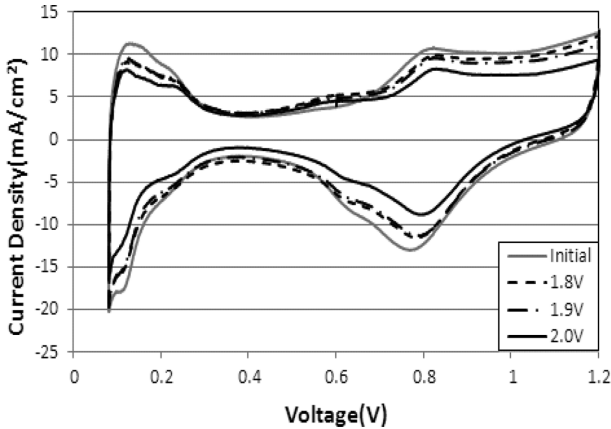


Fig. 7. Change of cyclic voltammetry after water electrolysis at various voltage.

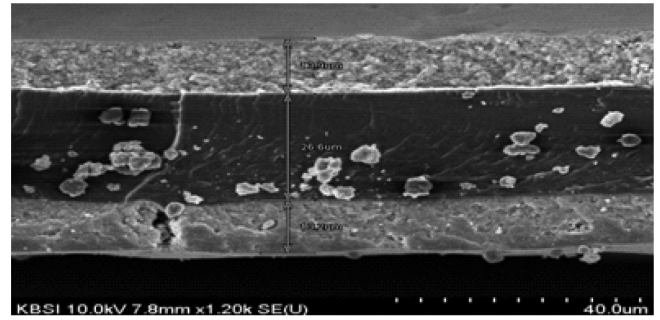
서 라디칼과 과산화수소가 발생해 막을 공격해서 핀홀이 발생함으로써 수소투과도가 증가하는 메커니즘이 일반적이다. PEMFC 전해질 막의 전기화학적 열화실험은 OCV(0.95~0.98 V)에서 100시간 이상 진행해 수소투과도 변화를 보는데[16], OCV 전압의 약 2배 정도의 전압에서 1분의 짧은 시간에도 라디칼/과산화수소에 의해 막 열화가 급속히 진행되었음을 확인하였다. 지금까지 PEM 수전해나 일체형재생전지가 높은 전압에서 구동될 때 전극의 열화에 대한 연구만 주로 하고 막 열화에 대한 연구는 거의 없었는데 짧은 시간에 막에도 심각한 열화가 있는 것을 본 연구결과에서 보여서 막열화에 대한 대책이 있어야함을 제시하고 있다.

수전해 과정에서 전극 활성면적 변화를 확인하기 위해 측정된 CV 그래프를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7의 0.15 V 위부분의 면적이 전극 활성면적을 나타내는 ECSA(Electrochemical Surface Area)인데 수전해에 의해 전극 활성 면적이 감소했다[17]. 이와 같은 전극 활성 면적 감소는 Pt 입자의 용해와 석출, 뭉침(agglomeration)에 의한 입자 성장에 기인할 수도 있지만 높은 전압에서는 아래와 같은 탄소지지체의 산화에 의한 Pt 입자의 활성면적 감소 영향이 크다고 본다.

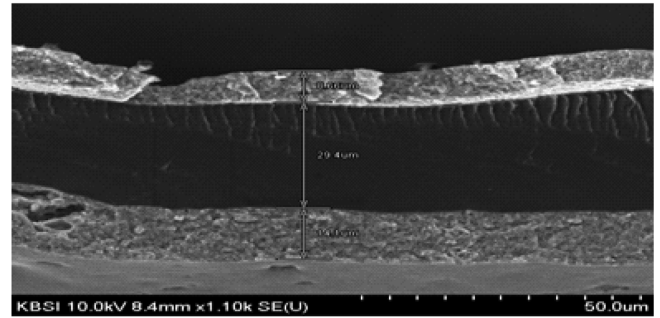


탄소지지체가 산화되어 CO₂로 날아가면 전극 두께가 얇아지는 데 이를 확인하기 위해 수전해 전후 MEA의 SEM 사진을 Fig. 8에 나타냈다. 전압이 높은 산화극(상부)에서 탄소층의 소실로 두께가 13.9 μm에서 8.6 μm로 감소하였다. 탄소지지체의 산화에 의한 CO₂ 발생을 확인하기 위해 산화극 출구의 가스를 GC로 분석하였다(Fig. 9). retention time 9분에 CO₂ 피크가 잡혀 CO₂가 발생했음을 확인하였다.

1.8 V에서 수전해 반응 시간을 변화시키면서 I-V, 임피던스, LSV, CV 분석한 결과를 Fig. 10에 나타냈다. 수전해 시간이 길어지면서 전극 활성면적 감소폭이 증가함을 임피던스와 CV로 확인할 수 있다. 전해질 막 열화도 수소투과도의 증가와 OCV 감소로 알 수 있다. 이와 같이 1.8 V에서도 수전해 시간이 길어지면 전극과 막의 열화에 의해 I-V 성능 감소가 커져 수전해 200초 동안에 0.6 V에서 전류 밀도가 1/2로 감소하였다.



a) Before



b) After

Fig. 8. SEM images of MEA before and after water electrolysis.

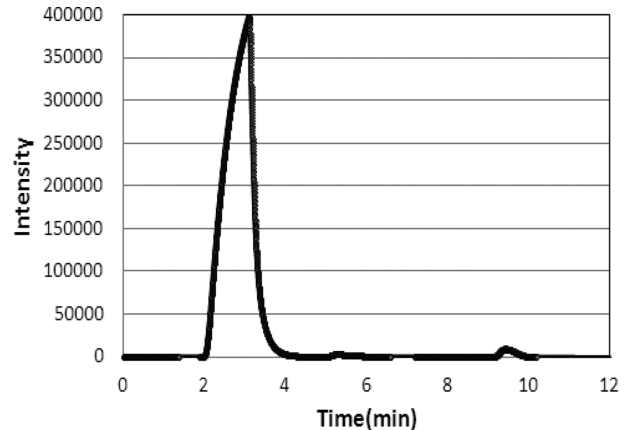


Fig. 9. Gas chromatograph of cathode outlet gas during water electrolysis.

4. 결 론

PEMFC의 MEA로 수전해 반응에 의해 수소발생과 MEA 열화에 대해 실험한 결과를 다음과 같이 정리하였다.

1.8~2.0 V 전압범위에서 수전해 반응에 의해 수소발생 실험한 결과 전압이 증가할수록 수소발생속도와 수소수율이 증가하였다. 2.0 V에서 1.25 ml/min cm²의 수소발생속도와 90%의 수소수율을 얻었다.

1분간 1.8, 1.9, 2.0 V에서 수전해 후 I-V, 임피던스, CV, LSV 분석 결과 백금촉매지지체인 탄소의 산화에 의해 전극 활성 면적 감소와 고전압에서 라디칼/과산화수소 발생에 따른 막의 핀홀 발생으로 MEA 성능이 감소하였다. 2.0 V에서 1분간 수전해가 진행되면 PEMFC 성능이 0.6 V에서 전류밀도가 49% 감소하였다. 그리고 1.8 V에서 50~200초간 수전해했을 때 수전해 시간이 증가할수록 I-V 성능감소, 임피던스 전하전달 저항 증가, 전극 활성면적 감소, 그

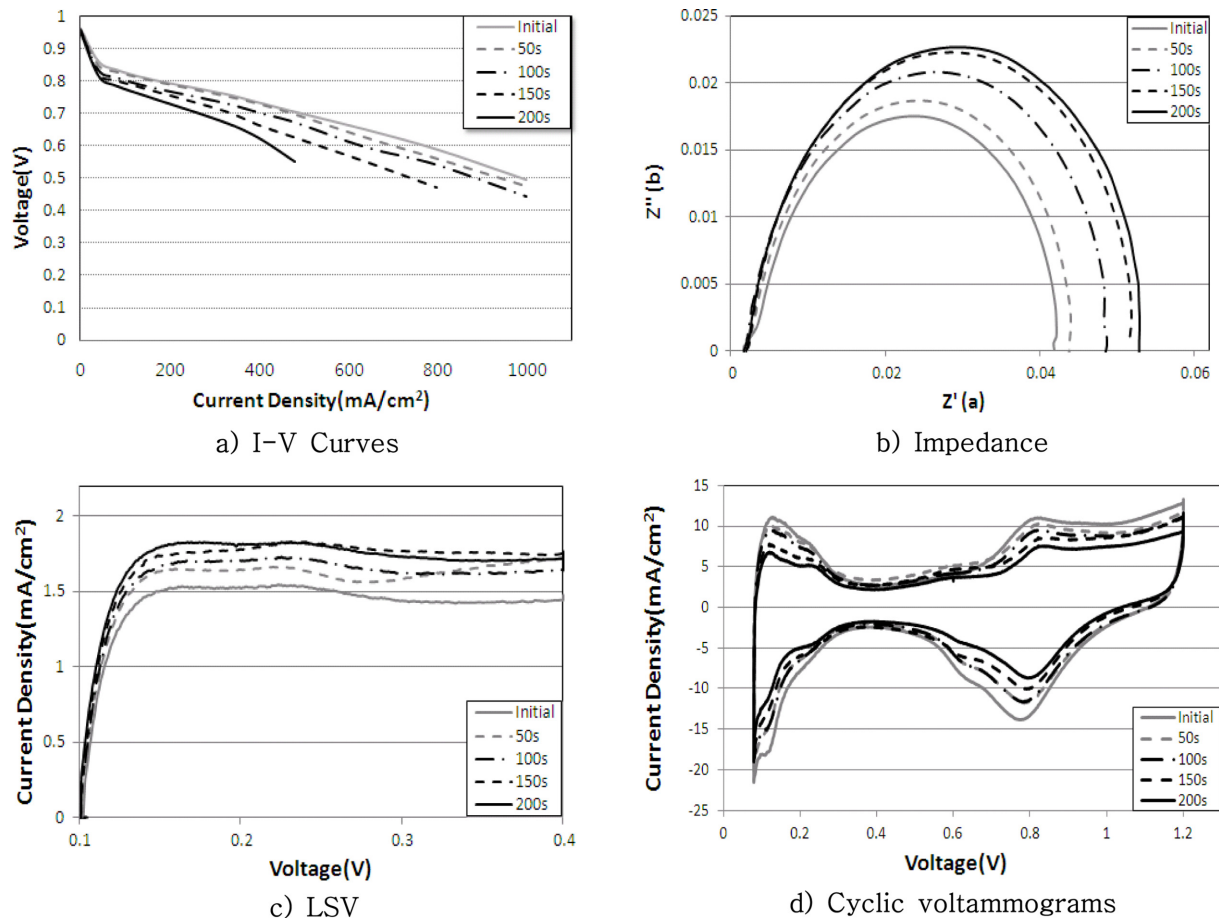


Fig. 10. Change of I-V curves, Impedance, LSV, and CV during water electrolysis at 1.8 V.

리고 수소투과도가 증가하여 전극과 막의 열화가 심해짐을 확인하였다.

본 연구결과 고분자전해질 막을 이용한 수전해 시스템에서는 가스투과도가 낮은 전해질 막을 사용하거나 라디칼/과산화수소에 강한 막을 사용해야 하며 전극은 카본에 담지시킨 전극 촉매를 사용하지 않아야 함을 확인하였다.

References

1. Marcelo, C., David, L. F., Jürgen M. and Detlef, S., "A Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis," *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, 4901-4934(2013).
2. Barbir, F., "PEM Electrolysis for Production of Hydrogen from Renewable Energy Sources," *Sol. Energy*, **78**, 661-669(2005).
3. Ito, H., Maeda, T., Nakano, A. and Takenaka, H., "Properties of Nafion Membranes Under PEM Water Electrolysis Conditions," *Int. J. Hydrog. Energy*, **36**, 10527-10540(2011).
4. Mayousse, E., Maillard, F., Fouda-Onana, F., Sicardy, O. and Guillet, N., "Synthesis and Characterization of Electrocatalysts for the Oxygen Evolution in PEM Water Electrolysis," *Int. J. Hydrog. Energy*, **36**, 10474-10481(2011).
5. Wang, J. T., Wang, W. W., Cheng, Wang, Z. and Mao, Q., "Corrosion Behavior of Three Bipolar Plate Materials in Simulated SPE Water Electrolysis Environment," *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**, 12069-12073(2012).
6. Asier, G. U., Dimitrios, P. and Keith, S., "Solid Acids as Electrolyte Materials for Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolysis: Review," *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**, 3358-3372(2012).
7. Huaneng, S., Bernard, J. B., Vladimir, L., Sivakumar, P., and Shan, J., "Study of Catalyst Sprayed Membrane Under Irradiation Method to Prepare High Performance Membrane Electrode Assemblies for Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis," *Int. J. Hydrog. Energy*, **36**, 15081-15088(2011).
8. Xu, J., Miao, R., Zhao, T., Wu, J. and Wang, X., "A Novel Catalyst Layer with Hydrophilic-hydrophobic Meshwork and Pore Structure for Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis," *Electrochem. Commun.*, **13**, 437-439(2011).
9. Zhang, Y., Wang, C., Wan, N., Liu, Z. and Mao, Z., "Study on a Novel Manufacturing Process of Membrane Electrode Assemblies for Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis," *Electrochem. Commun.*, **9**, 667-670(2011).
10. Siracusano, S., Baglio, V., D'Urso, C., Antonucci, V. and Arico, A. S., "Preparation and Characterization of Titanium Suboxides as Conductive Supports of IrO₂ Electrocatalysts for Application in SPE Electrolysers," *Electrochim. Acta*, **54**, 6292-6299(2009).
11. Salwan, S., Dhrab, K., Sopian, M. A., Alghoul, M. and Sulaiman, Y., "Review of the Membrane and Bipolar Plates Materials for Conventional and Unitized Regenerative Fuel Cells," *Renew. Sust. Energy Rev.*, **13**, 1663-1668(2009).
12. Zhuo, X., Sui, S. and Zhang, J., "Electrode Structure Optimization

- Combined with Water Feeding Modes for Bi-Functional Unitized Regenerative Fuel Cells," *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, 4792-4797 (2013).
13. Grigoriev, S. A., Millet, P., Dzhus, K. A., Middleton, H., Sactre, T.O. and Fateev, V. N., "Design and Characterization of Bi-functional Electrocatalytic Layers for Application in PEM Unitized Regenerative Fuel Cells," *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 5070-5076 (2010).
 14. Grigoriev, S. A., Millet, P., Poremsky, V. I. and Fateev, V. N. "Development and Preliminary Testing of a Unitized Regenerative Fuel Cell Based on PEM Technology," *Int. J. Hydrog. Energy*, **36**, 4164-4168(2011).
 15. Garcia, G., Roca-Ayats, M., Lillo, A., Galante, J. L., M. A., Pe, M. V. and Huerta, M., "Catalyst Support Effects at the Oxygen Electrode of Unitized Regenerative Fuel Cells," *Catal. Today*, **210**, 67-74(2013).
 16. 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**, 487-491(2011).
 17. 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).