

## 다층 소결메쉬 확산체를 이용한 알칼라인 수전해 셀

염상호<sup>1,2</sup> · 윤영화<sup>1</sup> · 최승욱<sup>3</sup> · 권지희<sup>3</sup> · 이세찬<sup>1</sup> · 이재훈<sup>1</sup> · 이창수<sup>1</sup> · 김민중<sup>1</sup> · 김상경<sup>1</sup> · 엄석기<sup>2,†</sup> · 김창희<sup>1</sup> · 조원철<sup>1</sup> · 조현석<sup>1,††</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구원 수소연구단, <sup>2</sup>한양대학교 기계공학부, <sup>3</sup>한국에너지기술연구원 플랫폼연구실

## Multi-Layered Sintered Porous Transport Layers in Alkaline Water Electrolysis

SANG HO YEOM<sup>1,2</sup>, YOUNG HWA YUN<sup>1</sup>, SEUNGWOOK CHOI<sup>3</sup>, JIHEE KWON<sup>3</sup>, SECHAN LEE<sup>1</sup>, JAE HUN LEE<sup>1</sup>, CHANGSOO LEE<sup>1</sup>, MINJOONG KIM<sup>1</sup>, SANG-KYUNG KIM<sup>1</sup>, SUKKEE UM<sup>2,†</sup>, CHANG-HEE KIM<sup>1</sup>, WON CHUL CHO<sup>1</sup>, HYUN-SEOK CHO<sup>1,††</sup>

<sup>1</sup>Hydrogen Research Department, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

<sup>2</sup>Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Korea

<sup>3</sup>Platform Technology Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

<sup>†</sup>Corresponding author :  
sukkeeum@hanyang.ac.kr<sup>†</sup>  
hscho@kier.re.kr<sup>††</sup>

Received 2 October, 2021  
Revised 8 November, 2021  
Accepted 10 December, 2021

**Abstract >>** The porous transport layer (PTL) is essential to effectively remove oxygen and hydrogen gas from the electrode surface at high current density operation conditions. In this study, the effect of PTL with different characteristics such as pore size, pore gradient, interfacial coating was investigated by multi-layered sintered mesh. A water electrolysis single cell of active area of the 34.56 cm<sup>2</sup> was constructed, and IV performance and impedance analysis were conducted in the range of 0 to 2.0 A/cm<sup>2</sup>. It was confirmed that the multi-layered sintered mesh PTL, which have an average pore size of 25 to 57 μm and a larger pore gradient, removed bubbles effectively and thus seemed to improve IV performance. Also, it was confirmed that the catalytic metals such as Ni, NiMo coating on the PTL reduced activation overpotential, but increased mass transport overpotential.

**Key words :** Alkaline water electrolysis(알칼라인 수전해), Porous transport layers(확산체), Mass transport overpotential(물질 전달과 전압), Polarization curve(성능 평가), Electrochemical impedance spectroscopy(전기화학 적 임피던스 분광법)

### 1. 서론

최근 전 세계 국가들은 온실가스 배출의 심각성을 인지하였고 이에 따라 EU를 중심으로 탄소 배출을 줄이기 위한 노력을 기울이고 있다<sup>1)</sup>. 재생에너지와

같이 발전 과정에서 온실가스 배출이 없는 무탄소 전기의 보급이 늘어나고 있으며, 수전해 기술과 연계한 친환경 수소를 생산하는 그린수소 기술이 주목을 받고 있다. 수전해는 전기에너지를 이용하여 물을 산소와 수소로 분해하는 기술로서 기존 가정용수

및 염소생산 전기화학 공정산업분야에 적용되고 있다<sup>2,4)</sup>. 특히, 무탄소 전기를 생산할 수 있는 재생에너지의 보급이 늘어나면서 발생할 수 있는 간헐적 출력의 문제점을 대용량·장기간 에너지 저장 관점에서 친환경 수소의 역할이 주목을 받고 있다<sup>5,6)</sup>.

수전해는 이온을 전달하는 전해질의 종류에 따라 알칼라인, 고분자 전해질, 고체산화물 수전해로 구분할 수 있다. 그중에서도 알칼라인 수전해 기술은 성숙도가 높은 기술로 화학 산업에서 실제 운용 중인 소금물 전기 분해 기술과 유사하다. 알칼라인 수전해는 값비싼 귀금속 촉매와 이온교환막을 사용하지 않기 때문에 타 수전해 기술 대비 가격 경쟁력을 가지고 있다<sup>7,9)</sup>. 다만, 알칼라인 수전해의 운전전류밀도(0.2-0.4 A/cm<sup>2</sup>)는 다른 기술 대비하여 비교적 낮기 때문에 장치 부피가 커진다는 단점이 있다. 하지만 최근에는 고효율 촉매와 분리막 등의 개발을 통해 고밀도 운전 영역에서의 효율을 확보하여 고분자 전해질 수전해 수준에 가깝게 운전전류밀도(0.6-1.0 A/cm<sup>2</sup>)를 높이고 있다<sup>10-12)</sup>.

수전해가 고전류밀도에서 운전 시 발생할 수 있는 문제점은 생성되는 가스버블의 양이 전류에 비례적으로 증가하기 때문에 생성된 버블이 전극 표면을 막고 전해질 침투를 막아 물질 전달에 대한 과전압이 급격히 올라간다는 점이다<sup>13)</sup>. 통상 운전전류밀도 범위 1 A/cm<sup>2</sup> 이상에서 생성 버블 배출에 의한 문제점이 발생하게 된다<sup>14)</sup>. 전극 바깥쪽에는 다공성 확산체(porous transport layers, PTL)로 생성 버블을 효과적으로 제거할 수 있다. 고분자 전해질 수전해에서는 소결분말체 또는 소결파이버 등을 적용하여 물질 전달 최적화를 시도하고 있다<sup>5,16)</sup>. 하지만 제로갭 형태로 다공성 지지체 위에 코팅된 전극을 주로 사용하는 알칼라인 수전해의 경우에는 니켈 메쉬 또는 폼 등을 전극 지지체와 유사한 형태로 적용하고 있는 실정이다.

Lee 등<sup>17)</sup>은 고전류 운전 중 손실의 주요 원인은 상대적으로 크기가 큰 양극에서 발생하는 산소가스 버블이 축적되는 것이라고 보고하였다. 이러한 현상으로 반응물 및 생성물의 흐름을 방해하고 전극의

이용 가능한 활성 영역을 줄이게 되는데, 산소가스 버블의 전극 표면의 축적은 이러한 현상을 가속화시킨다고 보고하였다. 위 연구에서는 물질 전달 저항의 주요 원인으로 농도 차에 의한 저항이라고 고려하였지만, 세부적인 저항 메커니즘에 대해서는 명확하게 답을 내놓지 못하였다. 하지만 고분자 전해질 수전해의 성능 최적화에 필요한 티타늄 확산체 물리적 특성으로는 평균 기공 크기 약 10-20 μm, 기공률 약 50% 내외인 조건에서 효과적인 성능을 낸다고 보고하였다.<sup>18,19)</sup> 또한, Chang 등<sup>20)</sup>은 다공성 확산체 표면에 코팅을 통해 접촉저항을 감소시켜 셀 성능 향상시켰다고 보고하였다.

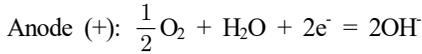
위와 같이 고분자 전해질 수전해의 경우 다공성 확산체에 대한 다양한 연구가 진행되고 있지만, 알칼라인 수전해의 경우 확산체에 대한 연구 데이터가 부족하고 고분자 전해질 수전해와는 다른 전해질 환경에서 운전이 진행되기 때문에 알칼라인 수전해 조건에 맞는 확산체 특성을 찾는 것이 중요하다.

본 연구에서는 알칼라인 수전해에서 물리적, 화학적 특성이 다른 다공성 메쉬를 소결하고 열처리 하여 다층으로 기공구배를 갖는 확산체를 준비하였으며, 제로갭 구조의 알칼라인 수전해 셀에 적용하여 셀 성능과의 인과관계를 분석하였다. 수전해 셀 성능에 영향을 미치는 전극활성(activation overpotential), 음 저항(ohmic overpotential), 물질 전달 저항(mass transport overpotential)에 따른 과전압을 각각 분리하여 셀 성능에 대한 개별적 영향을 분석하였으며, 전기화학 임피던스 분석을 통해 분리된 과전압과의 결과를 비교하였다.

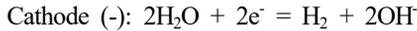
## 2. 이 론

### 2.1 알칼라인 수전해

알칼라인 수전해는 다음과 같이 전기를 인가받은 양 전극에서 산소 및 수소발생 반응을 이용한다.



$$E^0 = 0.40 \text{ V vs SHE}$$



$$E^0 = -0.83 \text{ V vs SHE}$$

음극에서는 물의 환원 반응을 통해 수소와 수산화 이온(OH<sup>-</sup>)을 생성한다. 이 때 수산화이온은 전해질인 염화칼륨(KOH) 수용액을 통해 다공성 분리막을 지나 양극으로 이동하게 된다. 양극으로 이동한 수산화 이온은 산화 반응을 통해 산소를 생성하게 되면서 전체 회로가 완성된다.

수전해 셀 전압은 다음과 같이 평형전위와 과전압으로 구분하여 나타낼 수 있다.

$$E = E_{\text{rev}} + \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{ohmic}} + \eta_{\text{mtx}}$$

수전해 반응에서 이론적으로 필요한 최소 가역 전위( $E_{\text{rev}}$ )값은 1.23 V이지만, 수전해 반응에서 물을 기체로 바꿔주는 에너지가 필요하기 때문에 실제로는 이론값보다 더 높은 1.48 V가 적용된다<sup>21)</sup>. 개별적인 과전압의 종류로서는 활성화 과전압( $\eta_{\text{act}}$ ), 음 과전압( $\eta_{\text{ohmic}}$ ), 물질 전달 과전압( $\eta_{\text{mtx}}$ )이 있다.

## 2.2 과전압 분리(overpotential & deconvolution)

### 2.2.1 활성화 과전압(activation overpotential)

활성화 과전압은 다음과 같이 버틀러-볼머(buttler-volmer)식을 기반으로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \eta_{\text{act}} &= \left(-2.3 \frac{RT}{\alpha n F}\right) \log(i_0) + \left(2.3 \frac{RT}{\alpha n F}\right) \log(i) \\ &= b \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (\text{단, } b = 2.3 \frac{RT}{\alpha n F} = \text{tafel slope}) \end{aligned}$$

이 식은 버틀러-볼머(buttler-volmer)식을 응용한 타펠(tafel)식이다. 여기서  $b$ 는 타펠 기울기(tafel slope),  $i_0$ 는 교환전류밀도,  $i$ 는 전류밀도를 나타낸다.

활성화 과전압은 전기화학 반응속도(kinetic)와 연관이 있기 때문에, 활성화 과전압을 낮추기 위해서는 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)과 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)에 대한 촉매와 전극의 역할이 중요하다.

### 2.2.2 음 과전압(ohmic overpotential)

음 과전압의 경우 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\eta_{\text{ohmic}} = i \Sigma R_n$$

여기서  $i$ 는 셀에 인가해준 전류이고  $R_n$ 은 분리막과 셀을 구성하는 각 도체 사이의 접촉 저항, 전기적 연결 도선의 저항 등이 포함된다.  $R_n$ 에서 지배적인 인자는 전하 대비 상대적으로 느린 이온 저항을 담당하는 분리막의 이온전달 저항이다. 다공성 분리막은 수산화이온(OH<sup>-</sup>)의 이동을 원활하게 유도하기 위해 기공 크기를 조절하고 막 두께를 얇게 만드는 것이 중요하지만, 기공 크기가 너무 작으면 수산화 이온의 이동이 어렵고, 반대로 기공 크기가 너무 크면 용존 산소와 수소가 전해질에 포함되어 분리막을 통해 크로스오버(cross-over)가 발생하기 때문에 화학적 폭발사고와 같이 안전 문제가 발생 할 수 있다. 산소 내 수소의 농도(anodic hydrogen concentration, AHC)가 4.0% 이상이 되면 화학적 폭발의 가능성이 있어 통상 수전해 장치는 2.0% 이하로 관리하게 된다. 또한, 셀 내부의 접촉 저항을 줄이기 위해서는 전극, 확산체, 분리판 등이 적층될 때 각 소재 선정과 계면 접촉특성에 따라 결정되게 된다. 확산체의 경우는 기공률이 낮을수록 저항이 낮아 유리하지만 물질 전달 측면에서는 저항으로 작용하는 단점이 있어 최적화가 요구된다. 또한 계면에서 산화 반응을 통해 산화막이 형성되게 되면 계면 접촉 저항이 높아지기 때문에 산화막을 제어하기 위한 코팅에 대한 연구도 필요하겠따.

### 2.2.3 물질 전달 과전압(mass transport overpotential)

확산 과전압 또는 농도 과전압 등으로도 불리는

물질 전달 과전압의 경우는 공급물이 전극 표면에 공급을 제대로 하지 못하면서 전극 표면에서 생성된 가스버블이 외부로 제대로 제거되지 못할 때 저항으로 작용하여 과전압으로 나타난다.

Marangio 등<sup>22)</sup>은 물질 전달은 확산계 기공에서 발생하는 확산 구동 프로세스로 정의하였다. 네른스트(nernst) 방정식과 픽스(fick)의 확산법칙을 이용하여 생성되는 수소와 산소 가스버블이 셀 밖으로 이동하는 것을 방해하여 전압 손실을 추정했는데, 이에 따른 식은 다음과 같다.

$$\eta_{mtx} = \frac{RT_{anode}}{2F} \times \ln\left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2,o}}\right) + \frac{RT_{cathode}}{2F} \times \ln\left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2,o}}\right)$$

이 식에서 R은 기체상수(8.314 J/mol·K), F는 페러데이 상수(96,485 C/mol, equivalent), T<sub>anode</sub>와 T<sub>cathode</sub>는 각 극에서의 온도를 의미한다. 또한, C<sub>O<sub>2</sub>,o</sub>, C<sub>H<sub>2</sub>,o</sub>는 각각 표준 상태에서의 산소와 수소의 농도를 나타내며, C<sub>O<sub>2</sub></sub>와 C<sub>H<sub>2</sub></sub>는 각 촉매-전극 사이에서의 산소와 수소 농도를 의미한다. 하지만 실제로 해당 식을 도출하여 과전압을 나타내는 것에 많은 어려움이 있기 때문에, 본 논문에서 물질 전달 과전압은 다음 식과 같이 전체 셀 전압에서 운전조건에서의 기준전위, 활성화 과전압, 음 과전압을 빼어 구하였다.

$$\eta_{mtx} = E - E_{rev} - \eta_{act} - \eta_{ohmic}$$

### 3. 실험

#### 3.1 다층 소결 확산체

Fig. 1과 같이 기공 크기가 다른 스테인리스강(SS 316 L) 소재의 메쉬(mesh)를 여러 겹으로 적층한 후 1,150°C의 온도에서 20분간 소결 처리공정을 통해 다층구조의 소결메쉬 확산체를 준비하였다. 소결이 완료된 확산체는 압연과정을 통해 약 1.8 mm의 두께로 조절 후 수전해 셀 IV 성능 평가에 적용하였다. 본 연구에서 비교한 다층 소결 확산체의 구성과 기공크기는 아래 Table 1에 나타내었다. 1겹은 촉매층(catalyst layer, CL)과 확산체가 맞는 층(PTL/CL)이고 2겹은 가스 기포를 효과적으로 배출하는 기능

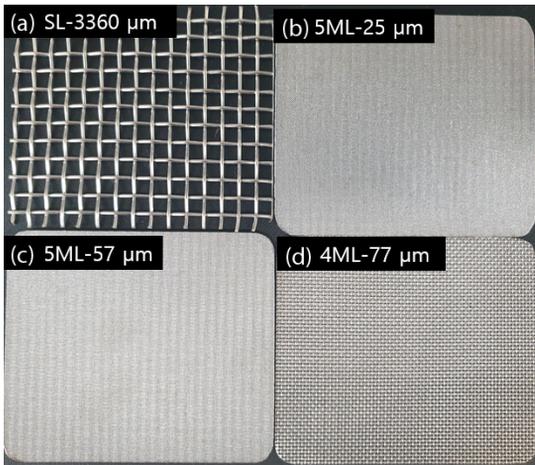


Fig. 1. Single (a), and multi-layered (b-d) porous transport layers

Table. 1. Physical properties of the multi-layer PTLs

5 ML-25 μm		5 ML-57 μm		4 ML-77 μm	
Mesh layers	Pore size	Mesh layers	Pore size	Mesh layers	Pore size
1st layer (PTL/CL)	140 μm	1st layer (PTL/CL)	140 μm	1st layer (PTL/CL)	490 μm
2nd layer	25 μm	2nd layer	57 μm	2nd layer	77 μm
3rd layer	140 μm	3rd layer	140 μm	3rd layer	490 μm
4th layer	280 μm	4th layer	280 μm	4th layer (PTL/BP)	1,410 μm
5th layer (PTL/BP)	280 μm	5th layer (PTL/BP)	280 μm		

층, 3점과 4점은 통로의 구배를 형성시키기 위한 층, 5점은 최종 분리판(bipolar plate, BP) 채널과 맞닿는 층(PTL/BP)으로 구분하였다. 샘플명은 적층 된 메쉬의 수다층(multi layers, ML) 혹은 단층(single layer, SL)/기능 층 기공크기 순으로 기입하였다. 비교군으로는 기공 크기 3,360  $\mu\text{m}$ 를 가진 단층의 니켈 확산체(SL-3360  $\mu\text{m}$ )를 사용하여 단층과 다층 확산체의 수전해 셀 성능에 대한 영향을 비교하였다. 확산체 접촉 저항은 Fig. 2와 같이 금을 코팅한 구리판을 샘플의 위, 아래에 두고 압력을 가하면서 멀티미터로 저항을 측정(구리판 2개+확산체 저항)하였다. 또 샘플 없이 두 개의 구리판을 같은 조건으로 압력을 가해 측정한 후 구리판의 저항을 빼고 확산체의 접촉 저항을 계산하였다.

### 3.2 수전해 셀 전기화학 성능 평가

알칼라인 수전해 성능 평가를 위해 Fig. 3과 같이 단위 셀(반응면적 34.56  $\text{cm}^2$ ) 다공성 분리막 양 옆으로

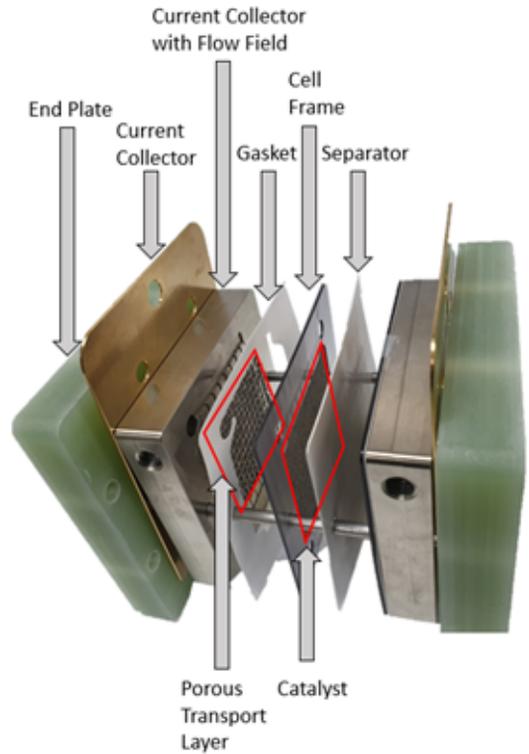


Fig. 3. Zero-gap type single cell configuration



Fig. 2. Picture of the contact resistance test setup



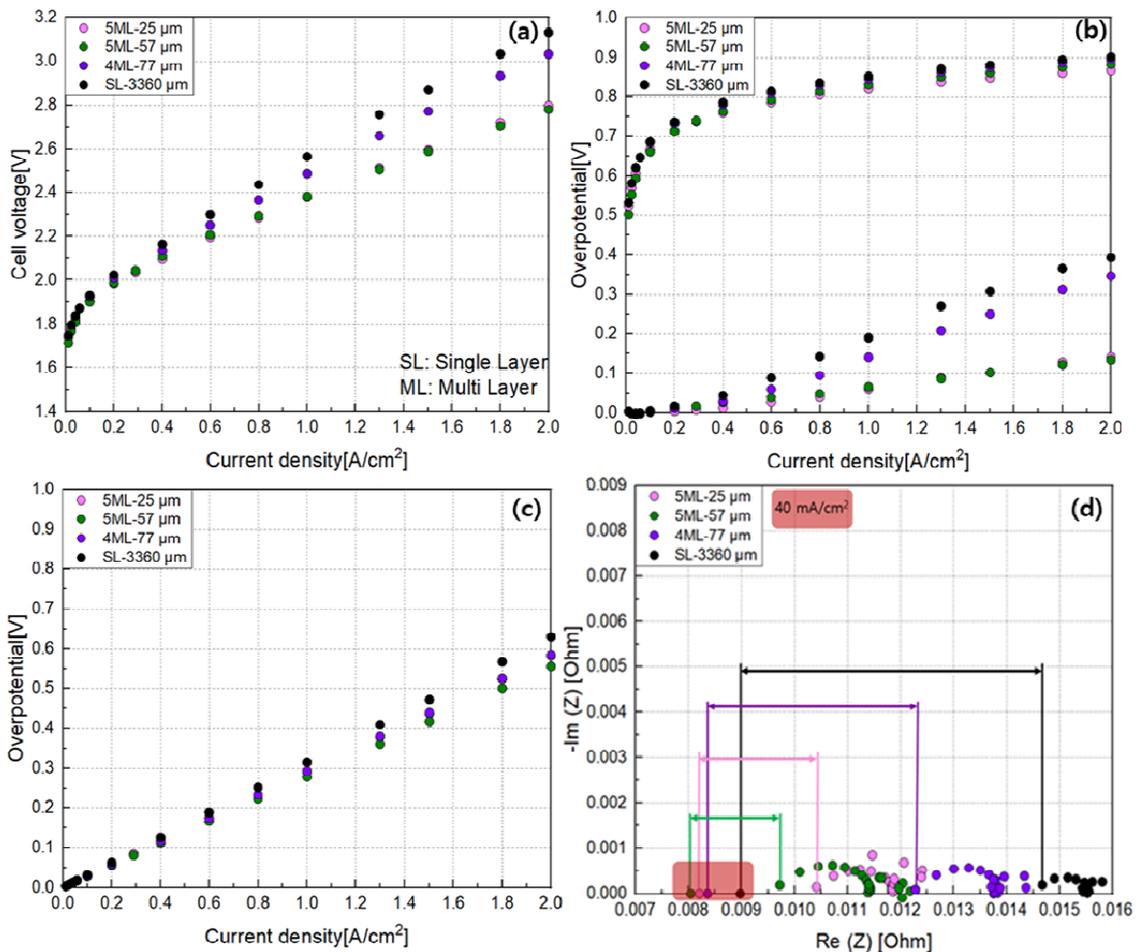
Fig. 4. In situ water electrolysis cell test station

산소 발생 전극과 수소 발생 전극, 확산체, 폴리페닐설폰(polyphenylsulfone) 셸 프레임, 니켈 분리판, 집전체 등을 샌드위치 구조로 적층하였다.

셸 양 끝에는 에폭시복합수지로 제작된 엔드 플레이트와 8개의 볼트, 너트를 이용하여 100 kgf·cm의 토크로 체결하였다. 다공성 전극 지지체로 니켈을 사용하여 제로-갭(zero-gap) 셸로 구성하였다. 셸 프레임과 분리판에는 각각 면적이 34.56 cm<sup>2</sup>인 전극과 확산체를 고정할 수 있게 설계되었으며, 전해질인 KOH가 지나갈 수 있는 매니폴드와 유로가 형성되어 있다. 본 연구에서 진행한 모든 성능 실험의 경우,

분리막은 AGFA (Mortsel, Belgium)의 Zirfon PERL UTP-500, 전극의 경우 다공성 니켈 폼(동진메탈, 110 PPI)을 0.6 mm 두께로 압축하여 사용하였다.

단일 셀을 구동하기 위해 전해질 탱크, 전해질 펌프, 기액분리기, 수소산소 유량계, 노점계, 산소 및 수소 농도 분석기 등으로 이루어진 운전장치(balance of plant, BOP)를 Fig. 4와 같이 구성하였다. 전해질 탱크에 있는 25 wt% KOH는 펌프를 이용하여 각각 양극과 음극에 700 ccm의 유량으로 주입되어 전극에서 전기화학 반응을 통해 수소와 산소를 생성하게 된다. 이후 생성된 산소와 수소 가스는 KOH 전해질



**Fig. 5.** (a) IV polarization curves of single cell as various PTLs (SL-3360 μm, 5 ML-25 μm, 5 ML-57 μm, 4 ML-77 μm) on anode side, respectively in 25 wt% KOH at 50°C, (b) de-convolution of IV polarization curves to kinetic (top), mass transport (bottom), (c) ohmic overpotentials, (d) nyquist plots of the impedance spectra at 1,300 mA/cm<sup>2</sup> (circles in red indicate HFR at 40 mA/cm<sup>2</sup>)

과 함께 전해질 탱크로 다시 돌아오게 된다. KOH 전해질은 회수되고 발생된 수소 및 산소 가스는 상단의 기액 분리기로 이동하여 수분 제거 후 유량과 농도를 분석하여 전류 효율(faraday efficiency)을 측정하였다.

수분 제거는 노점계를 이용해  $-25^{\circ}\text{C}$  이하를 확인하였다. 전해질 탱크 외부는 히팅자켓(heating jacket)으로 전해질을 원하는 온도로 조절할 수 있게 하였다. 실제 시스템에서는 옴 저항에 따른 발열로 열교환기를 통해 전해질의 온도를 유지해 주지만 본 실험에서는 단일셀 반응면적이 크지 않고 셀 수가 작아 반응열에 의한 온도 변화는  $3^{\circ}$  이하로 조절되었다. 셀 성능 평가와 전기화학적 분석은 potentiostat (HCP-803, Bio-logic science instrument)를 이용하였다. 단일 셀에 일정한 DC전류를 인가하여 10분 후 안정화된 셀 전압을 측정하여 IV성능 곡선에 표기하였고,  $0\text{--}2\text{ A/cm}^2$  전류밀도 범위에서 측정하였다. 전기화학적 분석의 경우 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)분석을 전류밀도  $0.04\text{ A/cm}^2$ 와  $1.3\text{ A/cm}^2$ 에서 주파수 범위  $100\text{ kHz}\text{--}0.1\text{ mHz}$ 에서 측정을 진행하였다. 전류 범위는  $10.0\%$  이내로 인가하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 소결 확산체 기공 크기와 층수에 대한 영향

음극 방향에  $3,360\text{ }\mu\text{m}$ 의 기공 크기를 갖는 단층 확산체(SL-3,360  $\mu\text{m}$ )를 고정시킨 후 양극 방향에 기능 층의 기공 크기가 각각  $25, 57, 77\text{ }\mu\text{m}$ 인 다층 소결 확산체(5 ML-25  $\mu\text{m}$ , 5 ML-57  $\mu\text{m}$ , 4 ML-77  $\mu\text{m}$ )와 기공 크기가  $3,360\text{ }\mu\text{m}$ 인 단층 확산체(SL-3360  $\mu\text{m}$ )를 사용하여 셀 성능 평가를 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 셀 성능의 차이는 전류밀도  $0.4\text{ A/cm}^2$  이상 구간에서 확인되었다. 고전류 영역으로 갈수록 비교적 성능이 가장 낮은 SL-3,360  $\mu\text{m}$ 와 가장 높은 5 ML-57  $\mu\text{m}$ 를 비교하였을 때, 전류밀도  $1.0\text{ A/cm}^2$ 에서는 약  $184\text{ mV}$ ,  $2.0\text{ A/cm}^2$ 에서는 약

$335\text{ mV}$  정도의 성능 차이를 확인하였다.

셀 성능에 미친 원인을 파악하고자 각 과전압을 분리하였고 Fig. 5(b)에 활성화 과전압(위)과 물질 전달 과전압(아래) 그리고 Fig. 5(c)에 옴 과전압을 나타내었다. 전극 성능에 많은 영향을 받는 활성화 과전압의 경우 모두 동일한 니켈 폼을 전극으로 사용하였기 때문에  $0.0\text{--}2.0\text{ A/cm}^2$ 에서 최대  $34\text{ mV}$  이하의 성능차이가 발생하였다.

Fig. 5(c)에 나타난 옴 과전압 역시 전류밀도  $0.0\text{--}2.0\text{ A/cm}^2$  범위에서는 뚜렷한 차이가 확인되지 않았다. 옴 과전압에 가장 큰 영향을 미치는 분리막을 모두 동일한 상용 zircon UTP-500 분리막을 사용했기 때문인 것으로 사료된다. 접촉 저항은 모두 유사하게 나왔는데 상대적으로 기공 크기가 큰 SL-3360  $\mu\text{m}$ 은 니켈소재를 적용하였기 때문에 스테인리스강 소재의 다층 소결 확산체들과 옴 과전압이 비슷하게 측정되었다. Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 니켈 소재

확산체의 경우 스테인리스강 대비 체결압과 무관하게 매우 낮은 접촉 저항을 갖는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5(b) (아래)에 나타난 물질 전달 과전압에서는 전류밀도  $0.4\text{ A/cm}^2$  이상에서 확산체 종류에 따른 과전압의 차이를 보이기 시작했으며, 전류밀도가 높을수록 기능 층의 크기가  $57\text{ }\mu\text{m}\leq 25\text{ }\mu\text{m}<77\text{ }\mu\text{m}<3,360\text{ }\mu\text{m}$  순으로 뚜렷하게 과전압의 차이를 확인

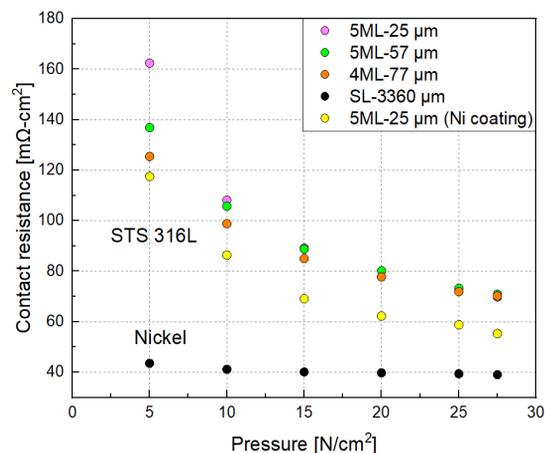


Fig. 6. Contact resistance changes of the PTLs as varying compressive pressures

할 수 있었다.

전류밀도 40 mA/cm<sup>2</sup>와 1,300 mA/cm<sup>2</sup>에서 측정된 임피던스 Fig. 5(d)의 high frequency resistance (HFR)값과 차이 값을 Table 2에 나타내었다. 고전류 밀도에서 측정한 HFR 값에는 저전류밀도에서 측정된 HFR 값 대비 더 높은 저항 값을 나타내었으며, 고전류밀도에서는 물질 전달 과전압이 HFR에 포함되어 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한, 저전류밀도 (40 mA/cm<sup>2</sup>)와 고전류밀도(1,300 mA/cm<sup>2</sup>)에서 각각 측정한 HFR의 차이 값과 IV성능 곡선에서 분리한 물질 전달 과전압은 비례 관계임을 알 수 있다.

전류밀도가 증가함에 따라 HFR 값이 증가하는 이유는 생성된 기체 기포의 증가로 인해 일부 활성 면적을 막으면서 저항이 발생한다고 보고하였다<sup>23)</sup>. 따라서, 저전류밀도와 고전류밀도에서 측정한 HFR 값의 차이가 크다는 의미는 생성된 많은 기체 기포가 셀 외부로 제대로 배출되지 못한다는 의미이다. 그렇기 때문에 전류밀도 구간에 따른 임피던스 HFR의 차이 값과 IV성능 곡선에서 분리한 물질 전달 과전압은 생성버블 배출과 관련된 물질 전달 저항에 대한 영향을 분석할 수 있는 대표적인 인자라고 할 수 있겠다. 단층보다는 다층의 기공 구배를 갖는 확산체가 IV성능과 물질 전달 저항 측면에서 장점을 보였으며, 기공크기 25-57 μm 범위를 갖는 다층 소결 확산체의 경우는 저항이 큰 스테인리스강 임에도 불구하고 니켈메쉬 확산체(SL-3360 μm) 대비 높은 수전해 성능을 보였다. 단순히 기공크기가 큰 것보다는 마이크로 단위의 기공크기가 모세관 현상에 유리한데, 25-57 μm 범위를 갖는 다층 소결 확산체가 상대적으로 모세관 현상에 유리한 capillary pore를 제공하여 더 많은 bubbly flow를 유도하고 생성된

가스 버블을 전극 표면에서 잘 배출할 수 있었으며, 이를 통해 기공크기와 구조를 갖는 확산체 선정이 중요한 것을 알 수 있었다.

#### 4.2 전극-확산체 계면 금속 코팅의 효과

위 4.1에서 최적 IV성능을 보인 스테인리스강 소재의 다층 소결 확산체를 양극 방향에는 5 ML-25 μm를, 음극 방향에는 5 ML-57 μm를 적용하여 셀을 구성하였다. 니켈 또는 니켈-몰리브덴(80:20 at.%) 코팅에 따른 수전해 IV성능 영향을 살펴보기 위해 물리증착법(physical vapor deposition, PVD)을 이용하여 양극 또는 음극 확산체 표면에만 개별적으로 2 μm의 두께로 코팅하여 셀 성능을 평가하였다. Fig. 7(a)에서는 확산체 표면에 니켈 코팅이 수전해 셀 IV성능에 미치는 영향을 나타내었다.

전류밀도 0.0-2.0 A/cm<sup>2</sup> 사이 운전 범위에서 양극 확산체 표면에 니켈 코팅한 수전해 셀의 성능은 무코팅 확산체와 비교했을 때 전압 차이가 24 mV 이내로 양극 확산체에서의 니켈 코팅에 대한 영향이 미비함을 알 수 있었다. Fig. 7(b)와 7(c)에 나타난 활성화 과전압과 음 과전압, 물질 전달 과전압에서도 양극 확산체 표면 니켈 코팅이 IV성능에 미치는 영향을 거의 찾아 볼 수 없었고, Fig. 7(d)의 임피던스 분석 결과 또한 큰 차이를 보이지 않았다.

반면에 음극 확산체 표면에 니켈을 코팅하여 구성된 셀의 성능은 이전 실험 결과와는 다른 경향을 보였다. Fig. 7(a)에서 볼 수 있듯이 니켈 코팅 확산체를 적용한 셀은 무코팅 확산체를 적용한 경우에 대비하여 전류밀도 0.4 A/cm<sup>2</sup> 이하의 구간에서는 비교적 높은 성능을 유지하였다. 하지만 0.4 A/cm<sup>2</sup> 이상

**Table 2.** High frequency resistance and mass transport overpotential

	5 ML-25 μm	5 ML-57 μm	5 ML-77 μm	M-3360 μm
HFR (@ 40 mA/cm <sup>2</sup> )	8.42 mΩ	8.04 mΩ	8.46 mΩ	9.1 mΩ
HFR (@ 1,300 mA/cm <sup>2</sup> )	10.3 mΩ	9.6 mΩ	12.8 mΩ	14.9 mΩ
△ HFR	1.88 mΩ	1.56 mΩ	4.34 mΩ	5.8 mΩ
η <sub>mtx</sub> (@ 1,300 mA/cm <sup>2</sup> )	88 mV	86 mV	207 mV	268 mV

의 고전류밀도 구간에서는 상대적으로 높은 과전압이 발생하였다. 니켈 코팅 확산체가 적용된 경우 셀 성능이  $0.4 \text{ A/cm}^2$  이하에서 높은 IV성능을 보이는 주된 이유는 Fig. 7(b)에서 알 수 있듯이 활성화 과전압 감소였다. 음극 내 확산체 표면의 니켈 층이 수소 발생반응에 촉매로 일부 역할을 했음을 의미한다. 니켈은 알칼라인 환경에서 수소발생 반응에 좋은 활성을 갖는 전극 소재로 많이 보고되고 있다<sup>21)</sup>. 음 과전압 Fig. 7(b)는 ex situ 측정 결과 대비 미비한 접촉 저항에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 물질 전달 과전압 Fig. 7(c)는 니켈의 코팅으로 인해 무코팅 확

산체 대비 고전류 영역에서 과전압이 커지는 것을 알 수 있었다. 스테인리스 강 표면에너지( $43.9 \text{ dynes/cm}$ )가 니켈 표면에너지( $1,770 \text{ dynes/cm}$ )에 대비하여 작은 것을 고려할 때 전해질에 대한 젖음성이 스테인리스 강 소재가 유리하다고 볼 수 있다. 높은 친수성 (hydrophilic)은 생성 가스버블에 대한 소수성 (acrophobic)이 높다는 것을 의미하므로 물질 전달 저항 측면에서 유리하다고 보인다.

Fig. 8(a)에서는 음극 방향에 배치되는 확산체에 니켈-몰리브덴(80:20 at.%)을  $2 \mu\text{m}$  두께로 코팅하여 무코팅과 니켈코팅 대비 IV성능을 비교 분석하였

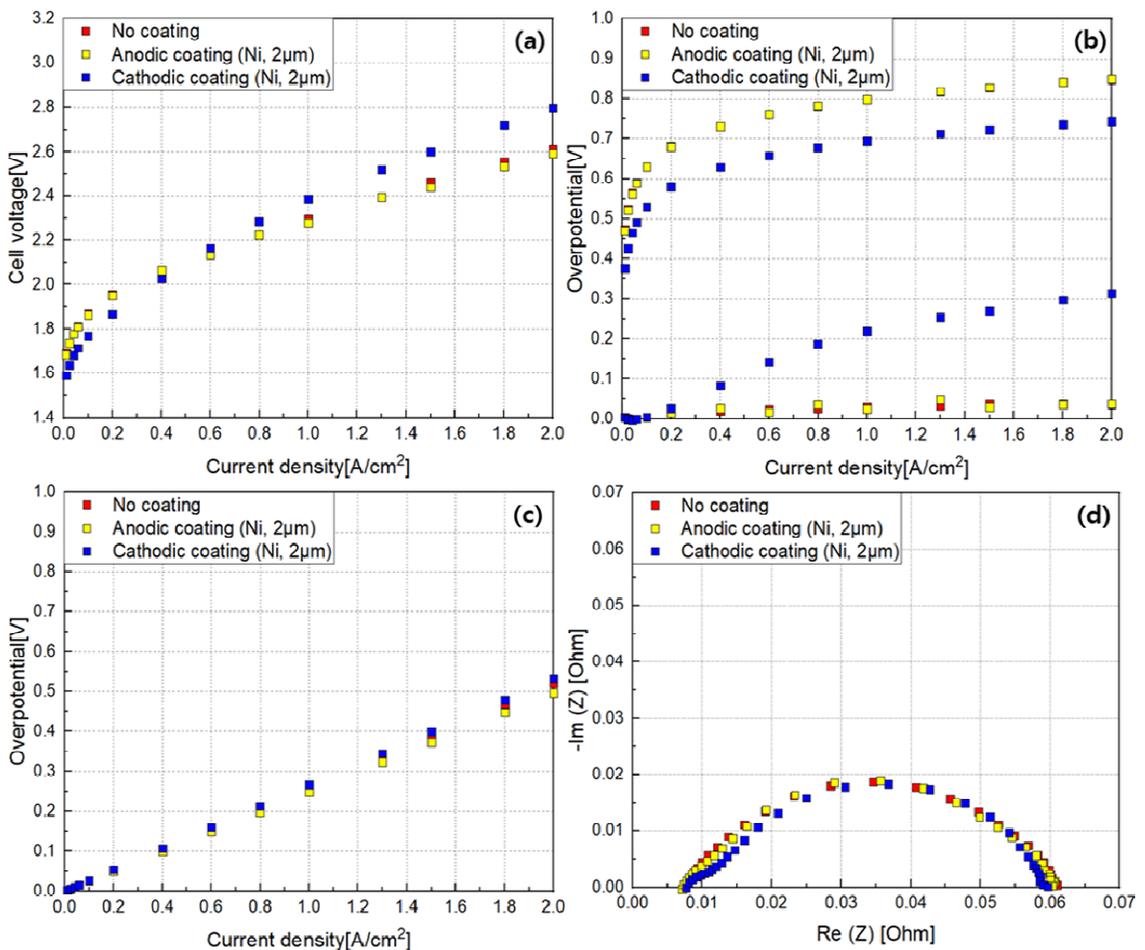
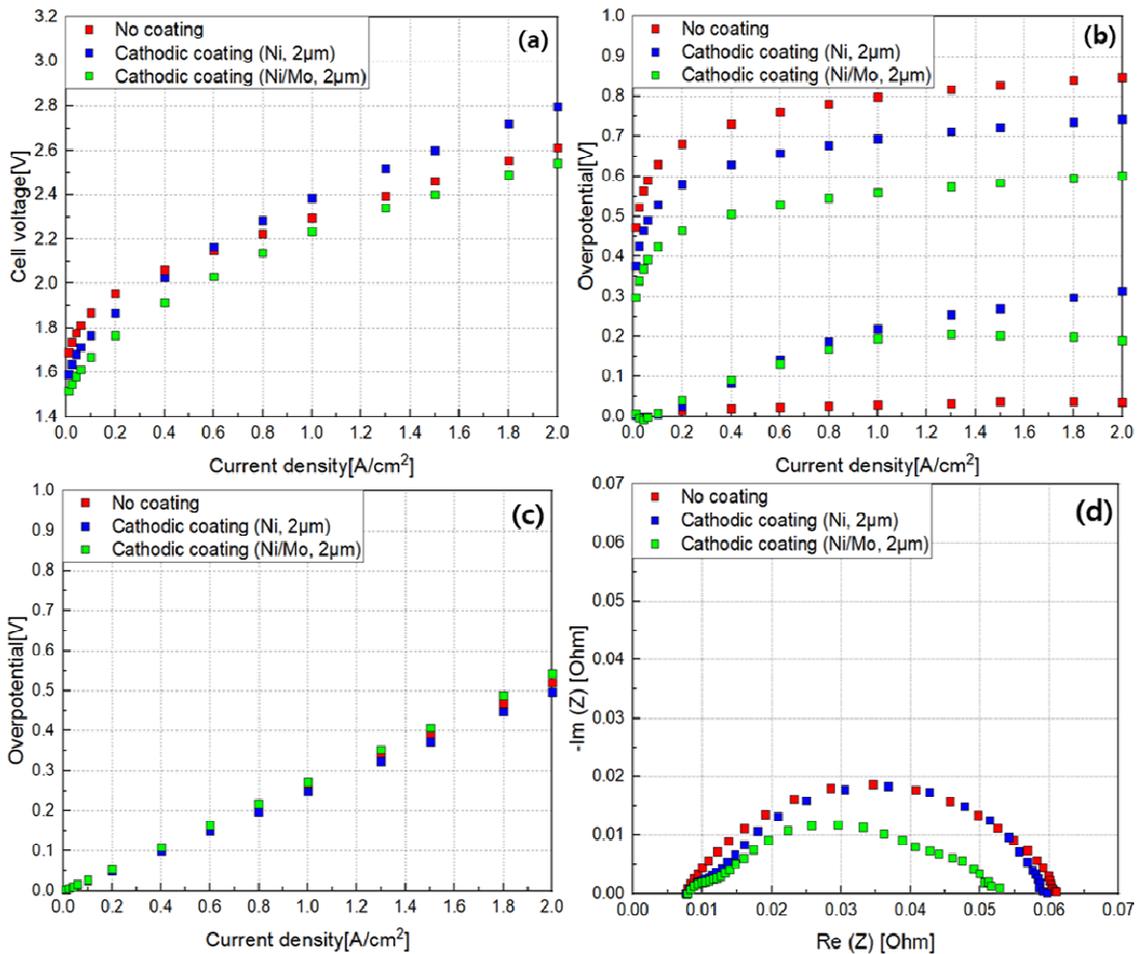


Fig. 7. (a) IV polarization curves of single cell without and with Ni coating on each PTL (5 ML-57  $\mu\text{m}$ /5 ML-25  $\mu\text{m}$ ) in 25 wt% KOH at  $50^\circ\text{C}$ , (b) de-convolution of IV polarization curves to kinetic (top), mass transport (bottom), (c) ohmic overpotentials, (d) nyquist plots of the impedance spectra at  $40 \text{ mA/cm}^2$

다. 니켈/몰리브데늄은 니켈과 함께 알칼라인 환경에서 수소발생반응 촉매로 주로 사용되는 소재이다<sup>24,25</sup>. 니켈/몰리브데늄 코팅 확산체의 수전해 셀 성능은 무코팅 확산체를 적용한 셀과 비교하여 전류밀도 0.0-2.0 A/cm<sup>2</sup> 사이의 모든 운전 범위에서 상대적으로 높은 성능을 유지하였다. 이는 고전류밀도 영역에서 무코팅 확산체 대비 높은 과전압이 발생했던 니켈 코팅 확산체와는 다른 경향인 것을 알 수 있었다.

Fig. 8(b), (c)에서 볼 수 있듯이 음 과전압은 코팅 여부 및 종류에 상관없이 영향이 미미하였고, 물질

전달 과전압은 니켈을 코팅한 경우와 마찬가지로 니켈-몰리브데늄을 코팅한 수전해 셀 역시 고전류밀도 영역에서 높은 과전압이 발생하였음을 확인하였다. 촉매 성능과 관련된 활성화 과전압은 무코팅<Ni<Ni/Mo 순으로 성능이 향상되었음을 확인할 수 있으며, 니켈(Ni)과 몰리브데늄이(Mo) 수소발생반응에 유리한 촉매로 작용한 것을 알 수 있었다. Fig. 8(d)에서 보는 것과 마찬가지로 임피던스 분석에서도 전하전이 저항(charge transfer resistance)과 관련된 반원의 크기가 비교적 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 위 활성화 과전압과 임피던스 분석을 통해, 니켈과 몰리브



**Fig. 8.** (a) IV polarization curves of single cell for Ni and NiMo coating on anode (5 ML-57 µm) and cathode (5 ML-25 µm) PTLs in 25 wt% KOH at 50°C, (b) de-convolution of IV polarization curves to kinetic (top), mass transport (bottom), (c) ohmic overpotentials, (d) nyquist plots of the impedance spectra at 40 mA/cm<sup>2</sup>

대음이 전기화학 촉매로 작용하여 활성화 과전압을 낮추는 요인으로 작용했을 것으로 판단된다<sup>25)</sup>. 참고로 알칼라인 수전해 셀에서는 이온전달을 갖는 수산화나트륨과 수산화칼륨 등을 전해질로 사용하기 때문에 분리막과 맞닿지 않은 전극 지지체와 분리판과 맞닿고 있는 확산체 표면에서도 수소와 산소발생 반응이 가능하다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 기공 크기가 다른 스테인리스강(SS 316L) 소재 기반 다층구조의 소결메쉬를 알칼라인 수전해 셀의 확산체로 적용하여 2.0 A/cm<sup>2</sup> 이내의 전류밀도 범위에서의 IV 성능에 미치는 영향을 살펴 보았다. 상용 수전해 장치에서 사용되는 니켈 메쉬와 대비하여 특히 0.6 A/cm<sup>2</sup> 이상의 고전류 영역에서 다층구조의 소결메쉬 확산체를 적용한 경우가 보다 좋은 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 지배적인 요인으로는 고전류 영역에서의 이중상 물질 전달 측면에서 유리한 것으로 분석되었다.

소결메쉬 확산체가 단층보다는 다층의 기공 구배를 갖을 때 IV 성능과 물질 전달 저항 측면에서 성능 향상을 보였으며, 기공크기 25-57 μm 범위를 갖는 다층 소결 확산체의 경우는 전기 저항이 큰 스테인리스강 임에도 불구하고 니켈메쉬 확산체(SL-3360 μm) 대비 높은 수전해 성능을 보였다. 단순히 기공크기가 큰 것보다는 capillary pore가 많아 bubbly flow를 유도하여 생성된 가스 버블을 전극 표면에서 배출할 수 있는 기공크기와 구조를 갖는 확산체 선정이 중요한 것을 알 수 있었다.

표면에 약 2 μm 두께로 니켈, 니켈/몰리브덴을 코팅한 다층 소결 확산체를 적용하여 무코팅과 비교하면 양극에 적용 시 영향이 미미하였다. 하지만 동일한 조건으로 코팅한 확산체를 음극에 배치하여 성능 평가를 진행하였을 때 활성화 과전압을 줄일 수 있었으나, 고전류 영역에서 물질 전달 과전압의 상승으로 전체 셀 성능이 저하되는 현상이 나타났다. 이는 니켈과 니켈/몰리브덴 코팅이 수소발생 반응에

좋은 촉매로 작용한 것을 알 수 있다. 다만, 전해질의 용이한 전극으로의 전달과 생성가스 버블의 배출에 대한 이중상(two phase) 물질 전달에 의한 저항은 금속코팅 소재의 표면에너지에 따른 친수도 차이에 따라 생성 수소가스 배출에 좋지 않은 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 보다 자세한 물질 전달 과전압의 변화에 대해서는 향후 추가적인 메커니즘 분석이 필요할 것으로 사료된다.

#### Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge partial financial support for this work by the Hydrogen Energy Innovation Technology Development Program of the National Research Foundation (NRF) of Korea funded by the Ministry of Science and ICT (NRF-2019M3E6A1064020). This research was also supported by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) and the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE) of Korea (20203030040030).

#### References

1. M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti, and R. Vellone, "Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives", *Journal of Power Sources*, Vol. 100, No. 1-2, 2001, pp. 171-187, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00893-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00893-X).
2. S. H. Kang, S. J. Choi, and J. W. Kim, "Analysis of the world energy status and hydrogen energy technology R&D of foreign countries", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 18, No. 2, 2007, pp. 216-223. Retrieved from <https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO200721036737451.pdf>.
3. G. Schiller, R. Henne, and V. Borck, "Vacuum plasma spraying of high-performance electrodes for alkaline water electrolysis", *JTST*, Vol. 4, 1995, pp. 185-194, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02646111>.
4. B. Luca, C. Alvin, H. David, L. Franz, M. Ben, and S. Eleanor, "Study on development of water electrolysis in the EU", *E4tech*, 2014, pp. 1-160. Retrieved from [https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCHJUElectrolysisStudy\\_Fu](https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/FCHJUElectrolysisStudy_Fu)

- IIReport%20(ID%20199214).pdf.
5. M. Wang, Z. Wang, X. Gong, and Z. Guo, "The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production—a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 29, 2014, pp. 573–588, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.090>.
  6. J. Michalski, U. Bünger, F. Crotagino, S. Donadei, G. S. Schneider, T. Pregger, K. K. Cao, and D. Heide, "Hydrogen generation by electrolysis and storage in salt caverns: potentials, economics and systems aspects with regard to the German energy transition", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, No. 19, 2017, pp. 13427–13443, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.102>.
  7. O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, and S. Fewa, "Future cost and performance of water electrolysis: an expert elicitation study", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, No. 52, 2017, pp. 30470–30492, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.045>.
  8. B. Jörn and T. Turek, "Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: a review", *Processes*, Vol. 8, No. 2, 2020, pp. 248, doi: <https://doi.org/10.3390/pr8020248>.
  9. A. Ursua, L. M. Gandía, and P. Sanchis, "Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends", *Proceedings of the IEEE*, Vol. 100, No. 2, 2011, pp. 410–426, doi: <https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750>.
  10. K. S. Shiva and V. Himabindu, "Hydrogen production by PEM water electrolysis—a review", *Materials Science for Energy Technologies*, Vol. 2, No. 3, 2019, pp. 442–454, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.
  11. H. I. Lee, M. Mehdi, S. K. Kim, H. S. Cho, M. J. Kim, W. C. Cho, Y. W. Rhee, and C. H. Kim, "Advanced zirconium-type porous separator for a high-rate alkaline electrolyser operating in a dynamic mode", *Journal of Membrane Science*, Vol. 616, 2020, pp. 118541, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118541>.
  12. H. S. Choi, D. S. Yim, C. H. Rhyu, J. C. Kim, and G. J. Hwang, "Study on the electrode characteristics for the alkaline water electrolysis", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 23, No. 2, 2012, pp. 117–124, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2012.23.2.117>.
  13. J. Lee, C. Lee, K. Fahy, P. Kim, K. Krause, J. LaManna, E. Baltic, D. Hussey, D. Jacobson, and A. Bazylak, "Accelerating bubble detachment in porous transport layers with patterned through-pores", *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 3, No. 10, 2020, pp. 9676–9684, doi: <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c01239>.
  14. M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 12, 2013, pp. 4901–4934, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.
  15. Jude O. Majasan, F. Jacoviello, I. S. Cho, M. Maier, X. Lu, T. P. Neville, I. Dedigama, P. R. Shearing, and D. J.L. Brett, "Correlative study of microstructure and performance for porous transport layers in polymer electrolyte membrane water electrolyzers by X-ray computed tomography and electrochemical characterization", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 36, 2019, pp. 19519–19532, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.222>.
  16. O. Panchenko, E. Borgardt, W. Zwaygardt, F. J. Hackemüller, M. Bram, N. Kardjilov, and W. Lehnert, "In-situ two-phase flow investigation of different porous transport layer for a polymer electrolyte membrane (PEM) electrolyzer with neutron spectroscopy", *Journal of Power Sources*, Vol. 390, 2018, pp. 108–115, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.044>.
  17. C. H. Lee, R. Banerjee, F. Arbabi, J. Hinebaugh, and A. Bazylak, "Porous transport layer related mass transport losses in polymer electrolyte membrane electrolysis: a review", *International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels*. American Society of Mechanical Engineers, 2016, doi: <https://doi.org/10.1115/ICNMM2016-7974>.
  18. I. Hiroshi, M. Tetsuhiko, A. Nakano, H. Chul, I. Masayoshi, K. Atsushi, and Y. Tetsuya, "Experimental study on porous current collectors of PEM electrolyzers", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 9, 2012, pp. 7418–7428, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.095>.
  19. S. A. Grigoriev, P. Millet, S. A. Volobuev, and V. N. Fateev, "Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 11, 2009, pp. 4968–4973, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.056>.
  20. L. Chang, C. Marcelo, B. Guido, E. Andreas, L. Thomas, Y. James, S. Tom, S. Detlef, and L. Werner, "Performance enhancement of PEM electrolyzers through iridium-coated titanium porous transport layers", *Electrochemistry communications*, Vol. 97, 2018, pp. 96–99, doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.10.021>.
  21. S. Maximilian, T. Geert, C. Marcelo, L. Wiebke, M. Martin, and S. Detlef, "Acidic or alkaline? Towards a new perspective on the efficiency of water electrolysis", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 163, No. 11, 2016, pp. F3197–F3208, doi: <https://doi.org/10.1149/2.0271611jes>.
  22. F. Marangio, M. Santarelli, and M. Cali, "Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 3, 2009, pp. 1143–1158, doi: <https://doi.org/10.1149/2.0271611jes>.
  23. M. R. Kraglund, "Alkaline membrane water electrolysis with non-noble catalysts", *Energy*, Vol. 13, 1988, pp. 141–150. Retrieved from <https://core.ac.uk/download/pdf/131523537.pdf>.

24. M. B. I. Janjua and R. L. Le Roy. "Electrocatalyst performance in industrial water electrolyzers", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 10, No. 1, 1985, pp. 11–19, doi: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(85\)90130-2](https://doi.org/10.1016/0360-3199(85)90130-2).
25. X. Tang, L. Xiao, C. Yang, J. Lu, and L. Zhuang. "Noble fabrication of Ni–Mo cathode for alkaline water electrolysis and alkaline polymer electrolyte water electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 7, 2014, pp. 3055–3060, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.053>.