Check for updates

Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 36, No. 6, 2025, pp. 773~783
DOI: https://doi.org/10.7316/JHNE.2025.36.6.773

JHNE
pISSN 1738-7264 • eISSN 2288-7407

PEM 수전해 전극의 가속 열화 평가 및 열화 현상 분석

김진욱[1] · 한원비[1†] · 김동민[1] · 소영석[1] · 정혜진[2] · 안시언[3] · 김익선[4] · 조현석[4†]

[1]한국가스공사 가스연구원 에너지전환기술연구소, [2]한국가스공사 가스연구원 연구기획운영부, [3]연세대학교 기계공학과, [4]서강대학교 화공생명공학과

Accelerated Degradation Evaluation and Phenomenon Analysis of PEM Water Electrolysis Electrodes

JIN-WOOK KIM[1], WON-BI HAN[1†], DONG-MIN KIM[1], YOUNG-SEOK SO[1], HYE-JIN JUNG[2], SIEON AN[3], IK-SUN KIM[4], HYUN-SEOK CHO[4†]

[1]Energy Transition Technology Research Division, KOGAS Research Institute, Ansan si 15328, Korea
[2]R&D Planning & Operation Team, KOGAS Research Institute, Ansan si 15328, Korea
[3]School of Mechanical Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea
[4]Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, 35 Baekbeom-ro, Mapo-gu, Seoul 04107, Korea

[†]Corresponding author :
wbhan@kogas.or.kr
hscho@sogang.ac.kr

Received 27 October, 2025
Revised 1 December, 2025
Accepted 1 December, 2025

Abstract >> This paper aims to quantitatively elucidate the degradation phenomena occurring in a proton exchange membrane (PEM) water electrolysis cell under variable load fluctuations. By varying the accelerated stress test conditions, the electrochemical characteristics, such as I–V polarization, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy, were analyzed after 0, 22, 33, and 50 h of operation. The primary cause of performance degradation was identified as repeated exposure to open-circuit voltage. Applying a small minimum current density (e.g., 0.1 A cm^{-2}) was confirmed to be an effective strategy for mitigating this degradation. These findings provide a basis for establishing an optimal load-fluctuation protocol for PEM electrolysis stack.

Key words : PEM water electrolysis(PEM 수전해), Load fluctuation(부하변동), Accelerated stress test(AST, 가속열화평가), Degradation(열화)

1. 서 론

전 세계적으로 탄소중립 달성을 위한 수소경제의 중요성이 부각되면서, 향후 수소는 핵심 에너지원으로 자리매김할 것으로 전망된다[1)]. 국제에너지기구(International Energy Agency)에 따르면, 2050년까지 전 세계 수소 수요는 전체 에너지 소비의 27%를 차지할 것으로 예측된다. 이러한 전망 속에서 재생에너지와 연계 가능한 고효율 수소 생산 기술 확보는 필수적 과제로 인식되고 있다.

우리나라도 수소경제 실현을 위해 대규모 수소 공급이 요구되나, 국내 수요를 충족하기에 부족하여 향

후 대다수의 수소를 해외에서 수입해야 하는 상황이다[2]. 특히 그린수소는 재생에너지 간헐성을 보완하고 잉여 전력을 저장할 수 있으며, 장기적으로 국가 간 청정에너지 교역재로 활용될 가능성이 높기 때문에 그린수소 생산을 위한 수전해 기술 개발, 특히 고성능·고내구성의 수전해 시스템 기술 확보가 중요하다[1].

고분자전해질 수전해(Proton exchange membrane water electrolysis)는 높은 효율, 가압운전, 컴팩트 시스템 설계, 고순도 수소 생산, 빠른 부하 응답 특성 등의 장점으로 인해 재생에너지 변동성을 수용하기에 가장 적합한 기술로 평가된다[3]. 그러나 이러한 빠른 응답성은 동시에 구조적·화학적 열화를 가속시킬 잠재적 요인을 내포한다. 재생에너지 연계 운전 시 발생하는 출력 변동으로 인해 빈번하게 반복되는 시동·정지 조건은 전해질막, 전극촉매, 분리판 등 셀 구성 요소의 물리·화학적 열화를 유발할 수 있다[4]. 특히 고분자 전해질막의 화학적 열화는 무부하(open-circuit voltage, OCV)와 같은 높은 전위 조건에서 가속화되며[5], 이리듐(Ir)과 백금(Pt)가 같은 촉매 또한 on-off 조건에서 용출이 촉진되는 것으로 보고되고 있다[6]. 따라서 재생에너지 연계 운전에서 발생하는 전류·전압의 반복적 변동성은 원활한 시스템 연계와 실효적 운전 전략 및 안전 프로토콜 수립을 위해 반드시 고려되어야 한다. 이를 위해서는 다양한 운전 조건별 내구성과 열화 특성에 대한 분석이 필요하지만 지금까지 보고된 PEM 수전해 내구성 관련 연구는 주로 촉매층 성능 향상 및 셀 효율 개선에 초점을 맞춰 진행되어 왔으며, 실증 자료를 기반으로 다양한 운전 조건을 반영한 장기 운전 효율 및 내구성 평가 연구는 부족한 실정이다[7]. 따라서 운전 조건 변화에 따른 셀의 장기 신뢰성 확보, 성능 예측, 운영 최적화, 기술 인증 대응을 마련하기 위해서는 체계적인 수전해 셀 열화 평가 연구가 필수적이다[8-9].

본 연구에서는 한국가스공사의 연구과제를 통해 확보한 1 MW PEM 수전해 시스템 실증 운전 자료를 활용하였으며, 실험실 규모의 모사 운전을 병행하여 다양한 운전 조건별 단위셀의 열화 특성 및 내구성평가를 수행하였다. 또한, 가속열화평가 방법에 따른 PEM 수전해 셀의 열화 특성 변화를 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 가속열화평가

2.1.1 평가조건

실험에 사용한 막전극접합체(Membrane electrode assembly, MEA)는 NRE212 양이온 교환막에 스프레이 방식으로 촉매를 도포하여 제작하였다(CNL Energy Co., Korea). 산화극 촉매는 IrO_2(0.5 mg/cm^2), 환원극 촉매는 Pt/C(0.1 mg/cm^2)를 적용하였으며, 유효 면적은 5 cm × 5 cm (반응면적 25 cm^2)이다. 전극 지지체는 티타늄 기공구조 전달체(Porous Titanium Layer, PTL, BEKAERT 2GDL10N-040)이 적용되었으며, 가스확산층(Gas diffusion layer, GDL)은 SGL GDL 39BB (두께 315 μm)가 사용되었다. 전기화학적 측정은 유량 0.2 lpm, 셀 온도 65°C 조건을 유지하면서 Biologic HCP-803 장비를 이용해 수행하였다.

2.1.2 가속열화평가법

가속열화평가(Accelerated stress test, AST)는 재생에너지의 간헐적인 부하변동을 모사하기 위해 네 가지 운전시나리오 조건을 설계하였다.

- AST-1: 고부하(3.0 A/cm^2)–무부하(OCV)를 각 30초씩 교차, 총 3,000회(50 h) 반복(Fig. 1(a)).
- AST-2: 고부하(3.0 A/cm^2)–최소 전류(0.1 A/cm^2)를 각 30초씩 교차, 총 3,000회 반복(Fig. 1(b)).
- AST-3: 제주 1MW 수전해 시스템* 실제 일일 운전패턴 모사(전류 밀도 0~3.0 A/cm^{2}범위로 변경), 두 개의 사이클 인가시간이 2분 되도록 구성, 총 3,000회(50 h) 반복(Fig. 1(c)).

*국책과제(“재생에너지 연계 그린수소 생산 기술을 활용한 수소 및 배터리 저장 시스템 기술개발 및 실증”, 2020.10~2024.09) 수행 시 확보한 PEM 수전해 운전자료 기반으로 설정

- AST-4: AST-3과 동일하나 유지 시간을 2배로 늘려 4분 사이클 구성(Fig. 1(d)).

각 운전시나리오 조건마다 가속열화평가를 실시하고, I-V polarization, EIS (Electrochemical impedance spectroscopy), CV (Cyclic voltammetry) 분석을 BOT (Beginning of Test, 0 h), 2 h, 17 h, 33 h, 50 h 경과 시점에 수행하였다. Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS) mapping 분석은 Hitachi 社 SU5000 (FE-SEM)과 Oxford 社 Xplore 30을 사용하여 측정하였다.

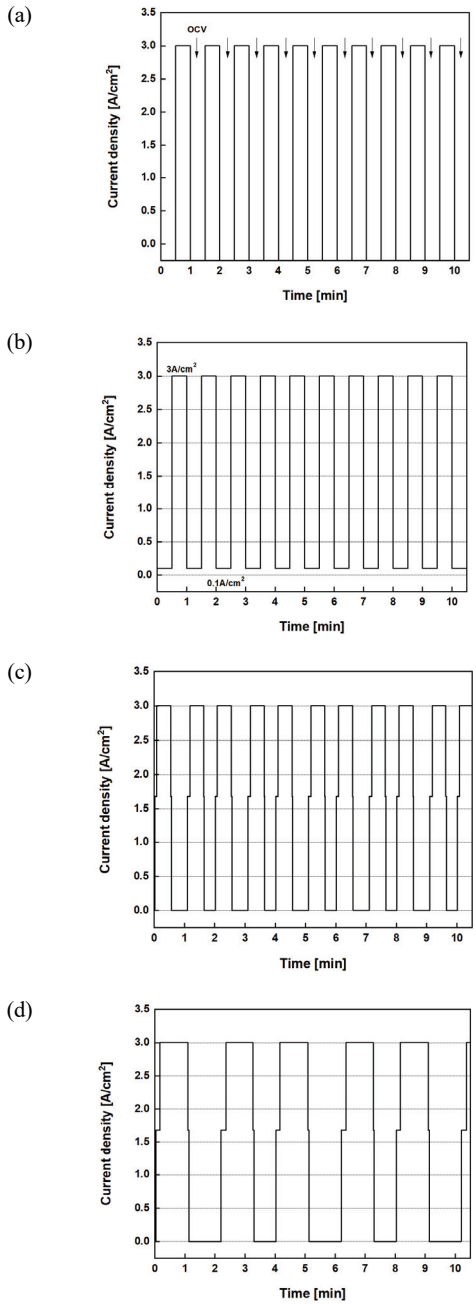

Fig. 1. Scenario of (a) AST-1, (b) AST-2, (c) AST-3, and (d) AST-4

3. 결과 및 고찰

3.1 I-V 분극성능

I-V 분극곡선은 Fig. 2에 제시하였으며, 50 h 동안의 전압 상승폭 및 열화율(50 h 동안의 전압변화)은 Table 1에 정리하였다.

AST-1은 50 h 실험 후 가장 큰 전압 상승폭(160 mV)이 관찰되며, 이는 심한 부하 변동(OCV 구간이 반복)으로 인해 전해질막과 전극의 열화가 가장 크게 유발된 결과로 해석된다[10]. AST-4는 AST-1보다 적은 150 mV의 전압상승을 보인반면, AST-2는 상대적으로 완만한 전압 상승이 확인되었으며, 이는 전해질막 손상이나 촉매의 전기화학적 활성면적(Electrochemical surface area, ECSA) 변화가 상대적으로 적었음을 시사한다.

종합적으로, OCV 상태가 포함된 부하 정지 반복 조건(AST-1)은 전해질막의 화학적 열화와 전극 계면의 비활성화를 가속화하는 주요 요인임이 확인되었다. 반대로, 최소 전류(0.1 A/cm²)를 유지한 운전 조건(AST-2)에서는 열화가 효과적으로 억제되었으며, OCV에 노출된 경우와 비교하여 열화율이 50% 감소하는 것으로 나타났다(Table 1). 이는 PEM 수전해 셀의 장기 안정 운전을 위해 연속적인 전류인가 유지가 핵심적인 운전 인자임을 시사한다.

Table 1. Cell voltages recorded on the (a) AST-1, (b) AST-2, (c) AST-3, and (d) AST-4 at BOT and EOT

Degradation rate [μV/h]	AST-1	AST-2	AST-3	AST-4
BOT [V]	1.88	1.85	1.82	1.80
EOT [V]	2.04	1.93	1.95	1.95
열화율[μV/h]	3,200	1,600	2,600	3,000

3.2 Tafel slope 변화

본 연구에서는 저전류 밀도 구간은 전기화학적 반응 속도에 의해 지배되는 영역 내 Tafel plot의 기울기 분석을 통해 촉매 성능의 변화를 확인하였다. 0.03 A/cm^{2}에서 0.1 A/cm^2 범위의 저전류 밀도 구간에서

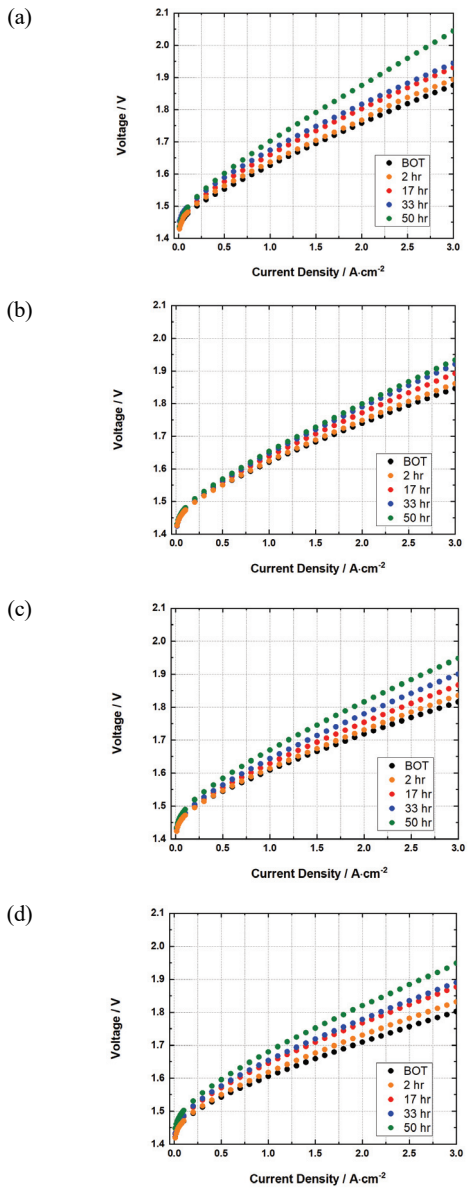

Fig. 2. I-V polarizations recorded on the (a) AST-1, (b) AST-2, (c) AST-3, and (d) AST-4

Table 2. Tafel slope of AST-1, AST-2, AST-3, and AST-4 at BOT, 2 h, 17 h, 33 h and 50 h

Tafel slope [mV/dec]	AST-1	AST-2	AST-3	AST-4
BOT	38.8	41.3	42.5	43.9
2 h	51.4	39.4	40.1	46.1
17 h	43.5	42.8	42.5	48.1
33 h	45.6	44.0	41.3	48.5
50 h	51.1	40.8	45.8	47.4

Tafel 방정식의 기울기를 산출하였으며, 산출된 값은 Table 2에 제시된 바와 같이 서로 비교하였다. 특히, AST-2와 AST-3의 조건에서는 열화 평가 2 h 이후에도 Tafel slope이 초기 값과 유사하게 유지되거나 오히려 감소하는 경향을 보였다. 초기 단계에서 Tafel slope이 감소하는 현상은 산소 발생 반응과 연관된 것으로 해석된다. 비정질의 이리듐 산화물(Amorphous IrO_2)은 산소 발생 반응 과정에서 부식에 따른 용출과 재결정화를 거치며, 촉매 표면에 이리듐 혼합 산화물(Ir mixed oxide, IrO_x)이 형성되어 전기전도도와 활성도가 향상되는 것으로 보고되었다[11]. 그러나 최소로 전류를 인가하는 AST-2를 제외한 모든 실험에서는 50 h의 열화 평가 이후 Tafel slope이 증가하였다. 이는 무부하 대신 최소 전류를 인가하는 것이 촉매의 성능을 더 오래 유지하는데 유리함을 시사한다.

3.3 Activation overpotential

Fig. 3에서는 전류밀도 전체 구간에서의 활성화 과전압을 통해 실제 작동조건에서의 전극 성능을 평가하였다. 일부 데이터가 겹쳐 확인이 어려운 구간은 Fig. 3 내부에 별도로 정리하여 제시하였다. 모든 실험조건 중 0.03 A/cm^{2}에서 측정된 초기(BOT) 활성화 과전압 값은 유사하게 나타났다. 그러나 가속열화 평가 시간이 증가함에 따라 활성화 과전압은 AST-1 > AST-4 > AST-3 > AST-2 순으로 증가하였다.

특히 AST-1에서는 반복된 고부하 운전과 off 사이클로 인해 Tafel slope 값이 초기 BOT 대비 50 h 평가 후 12.3 mV/dec. 증가하였다. 반면, 전류를

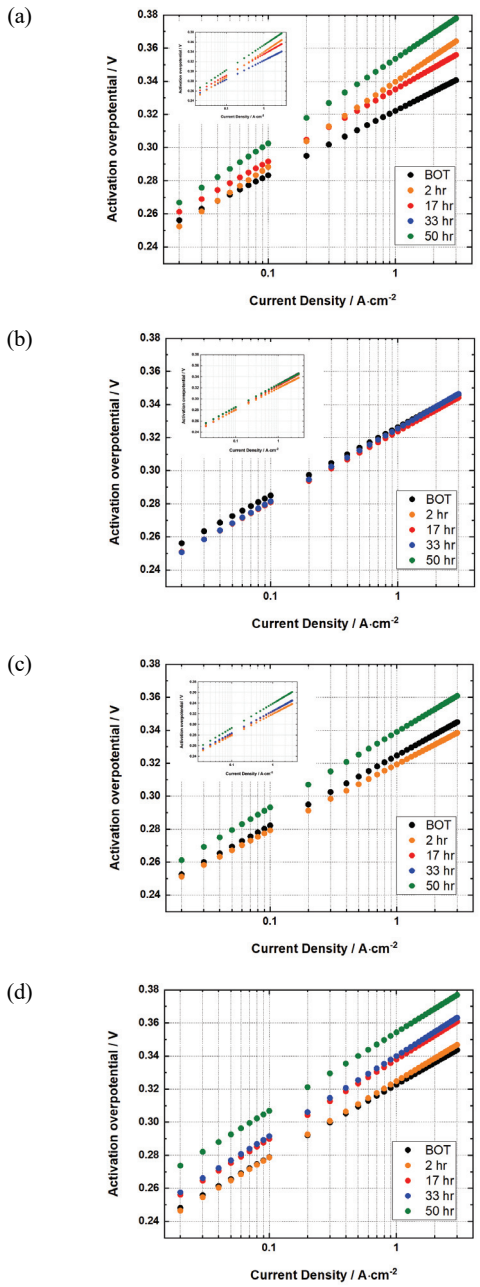

Fig. 3. Activation overpotential recorded on the (a) AST-1, (b) AST-2, (c) AST-3, and (d) AST-4

지속적으로 인가한 AST-2에서는 시간이 증가하더라도 활성화 과전압이 거의 유지되어 전극 성능이 유지된 것으로 판단된다. 이는 off 사이클에 자주 노출될수록 Ir 용출로 인한 열화가능성이 높아진다는 기존 보고와도 일치한다[12].

Table 3. Capacitance of (a) AST-1, (b) AST-2, (c) AST-3, and (d) AST-4

Capacitance [mF/cm^2]	AST-1	AST-2	AST-3	AST-4
BOT	179.7	175.9	150.8	134.3
2 h	172.7	167.3	142.2	109.9
17 h	167.3	155.6	123.2	93.3
33 h	160.7	150.6	102.2	85.5
50 h	150.9	145.1	92.4	-

AST-4는 AST-3보다 부하 변동 횟수는 절반이었음에도 더 큰 활성화 과전압 상승을 보였다. 이는 AST-3과 AST-4가 고부하 및 저부하에 노출되는 총 시간은 동일하지만 AST-4가 고부하 및 1.3 V 미만의 낮은 전압 구간에 2배의 시간으로 지속적으로 노출되기 때문이다. 따라서 특정 전압 구간에 장시간 노출되는 것이 셀 성능 저하에 더 큰 영향을 미치는 것으로 해석된다.

PEM 수전해 내 산소발생 촉매인 이리듐은 1.3 V 이상에서는 안정한 결정성 IrO_2로 존재한다. 반면 1.10~1.30 V에서는 Ir^{4+}가 IrOOH (hydrous oxide or oxyhydroxide) 형태로 환원되고 산성 환경에서 열역학적으로 불안정한 Ir^{3+}종이 용출이 된다고 보고되어 있다[13,14,15,16]. 그러나 1.3 V 이상의 전압 조건에서는 Ir^{4+}에서 Ir^{3+}로 환원되는 것을 방지하여 이리듐 용출을 방지하게 된다[13,14,15,16]. 이는 Fig. 3의 활성화 과전압의 결과에서 1.3 V 이하로 PEM 수전해 셀 전압을 유도한 AST-1, AST-3, AST-4는 0.1 A/cm^{2}으로 미소전류를 유지한 AST-2와 달리 50 h의 가속평가 이후 활성화 과전압이 크게 증가한 결과에서 확인할 수 있다. 따라서 주요 열화메커니즘으로는 수전해 셀 정지 조건에서 산화 이리듐 자발적 환원 반응에 의한 셀 열화를 고려 할 수 있다.

결론적으로 실제 수전해 시스템 운전에서는 미량의 전류를 지속적으로 인가하는 방식이 촉매 성능을 유지하고 셀 열화를 방지할 수 있는 효과적인 운전 전략임을 확인할 수 있다.

3.4 Cyclic Voltammogram

가속평가법에 따른 촉매 표면의 활성면적 변화를 비교하기 위해, 50 mV/sec 주사속도에서 양극의 BOT와 50 h 성능평가 후 CV을 추가로 수행하였다. 가속열화평가 시간이 증가함에 따라 CV곡선에서 산화-환원 반응 전류의 크기가 전반적으로 감소하였다. 이는 Ir 촉매가 용출되면서 표면에 활성면적이 감소한 것과 관련이 있다.

가속열화평가 후 측정한 CV 결과를 이용하여 전기이중층 커패시턴스(C_{dl})를 산정함으로써 양극 촉매의 활성면적 변화를 표3에 정량적으로 표기하였다. 전기이중층 커패시턴스(C_{dl}, mF/cm^2)는 주사속도(10, 20, 50, 100 mV/dec)를 변경하며 측정한 CV 내 이중층 구간 산화·환원 전류 밀도 차이값으로 계산된다. 본 연구에서는 전기이중층 구간(0.975 V)에서 CV의 주사속도에 따른 산화・환원 전류 밀도를 계산하였다[17]. 아래 식 (1)은 전기이중층 영역에서 0.975 V 전위의 산화·환원 전류 밀도 차이값(Δj)과 주사속도(v) 간의 관계를 나타낸다.

$$\Delta j = v \cdot C_{dl} \quad (1)$$

가속열화평가가 진행됨에 따라 전기이중층 용량이 감소하는 경향을 보였다. 이는 가속열화평가에 따라 Ir 촉매 표면의 활성면적이 유의미하게 감소하며, 성능 저하에 영향을 미친다는 것을 의미한다.

3.5 Ohmic overpotential

HFR (High Frequency Resistance)은 임피던스 고주파 영역에서 측정한 저항 값으로 전해질막의 이온전도도 저항과 접촉 저항을 포함한다. Fig. 4는 AST 조건별 시간에 따른 HFR 변화 값을 나타낸다. 모든 가속열화평가에서 시간이 증가함에 따라 HFR 값이 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며, 초기 HFR값은 80~110 mOhm·cm^{2}범위에 분포하였다.

각 샘플 BOT에서의 HFR값이 동일하지 않았기 때문에, 3.0 A/cm^{2}조건에서 측정된 HFR 증가폭을 비교하였다. 50 h 열화평가 후 HFR은 AST-1, AST-2, AST-3, AST-4에서 각각 40, 23, 35, 36 mOhm·cm^2 증가하였다. 이는 운전 정지(OCV) 조건에서 이온전도도 감소하면 이온 및 전기 저항이 증가하여 HFR 상승으로 이어지는 것을 시사한다.

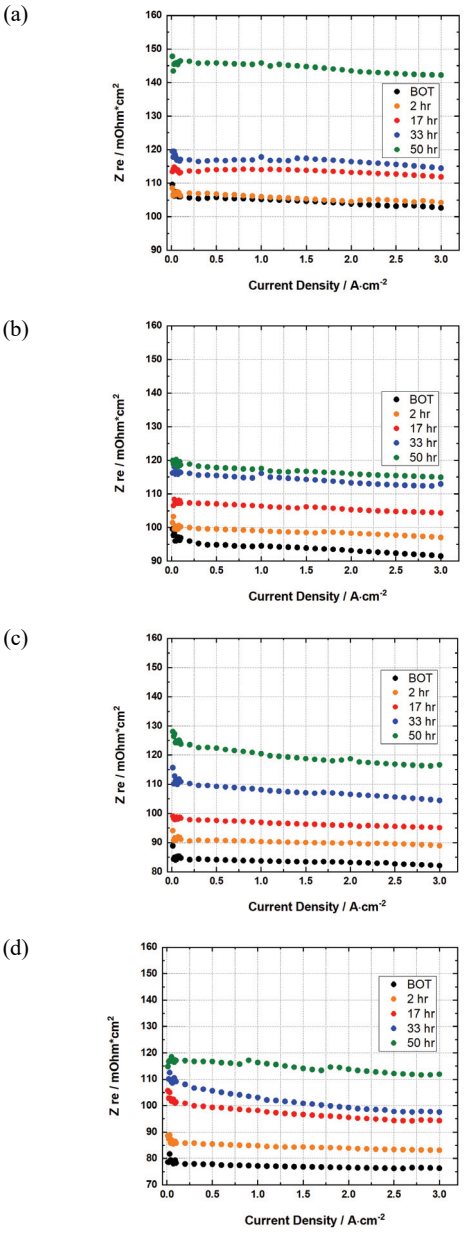

Fig. 4. HFR of (a) AST-1, (b) AST-2, (c) AST-3, and (d) AST-4

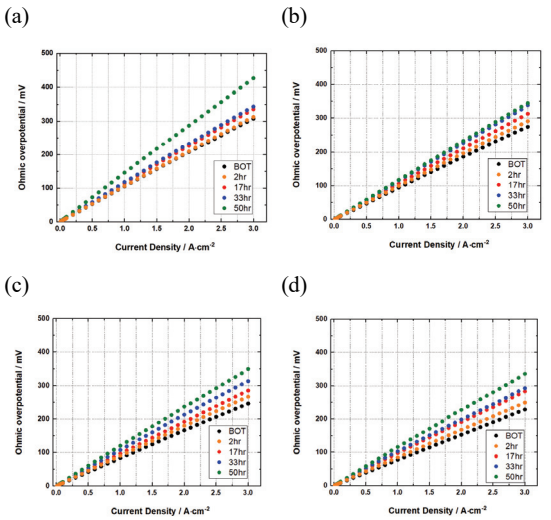

Fig. 5. Ohmic overpotential of (a) AST-1, (b) AST-2, (c) AST-3, and (d) AST-4

오믹과전압은 옴의 법칙에 따라 단위셀 내부의 저항으로 발생하는 과전압이다. AST-1에서는 33 h에서 50 h까지 오믹과전압이 크게 증가(Fig. 5)한 반면 AST-2는 오믹과전압 증가폭이 작고, 17 h 이후에는 거의 일정하게 유지되었다. 이는 부하 변동 시 최소 전류 인가가 촉매 열화를 억제하여 성능 저하가 완화된 결과로 판단된다.

종합적으로, 운전 정지 조건에서는 이온전도도 감소로 인해 HFR과 오믹과전압이 상승한다. 따라서 AST-1에서 오믹과전압이 급격히 증가한 결과는 I-V 분극 곡선 결과(Fig. 2)와 일치하며, 운전 정지 환경 또는 급격한 전류 인가가 촉매 및 전해질막 열화를 가속화함을 확인할 수 있다.

3.6 임피던스 분석(EIS)

임피던스 측정은 전류 밀도 1.0 A/cm^{2}에서 수행하였다. 0.5~1.0 A/cm^2 구간은 전형적인 PEM 수전해 셀의 운전 영역으로, 셀 성능 및 MEA 상태를 비교·평가하는데 활용된다. 본 연구에서는 PEM 수전해 운전 영역을 포함하는 1.0 A/cm^2 에서 측정한 임피던스 곡선에 대해 피팅을 수행하였으며, 결과는 Fig. 6과 Table 4에 나타냈다.

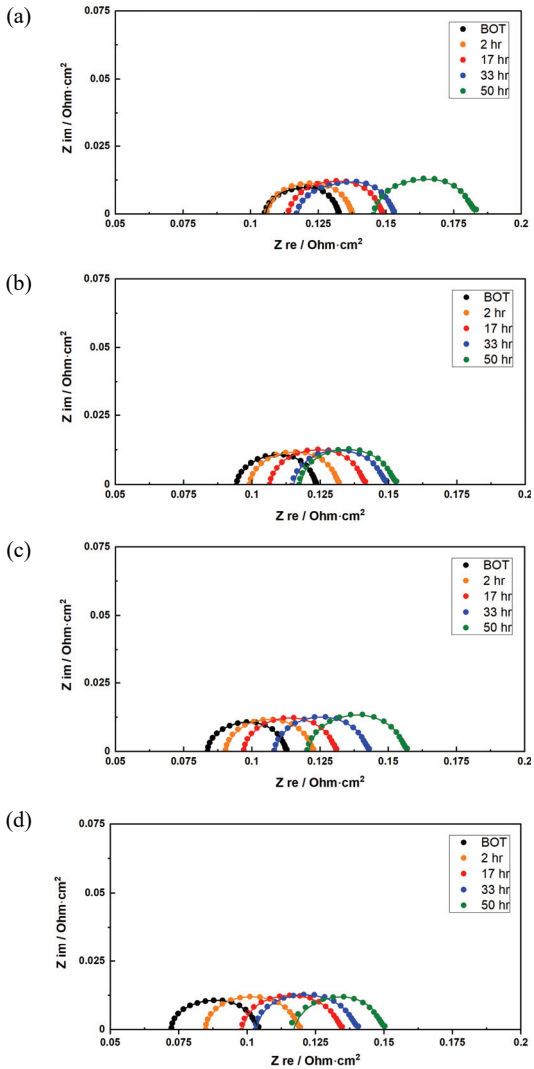

Fig. 6. Nyquist plots of the impedance spectra of (a) AST-1, (b) AST-2, (c) AST-3, and (d) AST-4 (1A/cm^2)

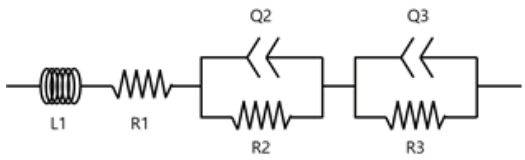

Fig. 7. Equivalent circuit

등가회로(Fig. 7)의 각 성분 중 L은 인덕턴스, R은 저항, Q는 Constant Phase Element(CPE)를 의미하

Table 4. EIS fitting of AST-1,2,3,4

AST-1	BOT	2 h	17 h	33 h	50 h
L1 [μF · cm^2]	0.165	0.177	0.198	0.168	0.151
R1 [mΩ · cm^2]	105.0	106.0	114.0	117.0	145.0
Q2 [mF · cm^2]	40.3	33.6	29.6	22.0	32.0
R2 [mΩ · cm^2]	9.12	10.4	11.4	11.1	10.2
Q3 [mF · cm^2]	115.0	84.2	74.8	71.6	63.8
R3 [mΩ · cm^2]	18.4	21.4	23.7	25.1	27.3
AST-2	BOT	2 h	17 h	33 h	50 h
L1 [μF · cm^2]	0.129	0.129	0.131	0.289	0.133
R1 [mΩ · cm^2]	94.3	99.0	106.0	114.0	117.0
Q2 [mF · cm^2]	46.8	40.0	37.2	46.1	40.3
R2 [mΩ · cm^2]	7.9	8.9	9.4	9.7	10.0
Q3 [mF · cm^2]	80.9	65.9	62.1	65.2	61.9
R3 [mΩ · cm^2]	21.2	23.8	25.6	25.1	25.3
AST-3	BOT	2 h	17 h	33 h	50 h
L1 [μF · cm^2]	0.092	0.095	0.105	0.128	0.142
R1 [mΩ · cm^2]	83.5	90.3	96.8	108.0	120.0
Q2 [mF · cm^2]	60.0	49.6	43.4	45.7	43.6
R2 [mΩ · cm^2]	5.9	6.9	7.8	7.8	7.3
Q3 [mF · cm^2]	61.6	50.2	49.2	47.2	40.0
R3 [mΩ · cm^2]	23.4	25.4	26.4	27.0	29.4
AST-4	BOT	2 h	17 h	33 h	50 h
L1 [μF · cm^2]	0.080	0.070	0.099	0.087	0.797
R1 [mΩ · cm^2]	72.0	84.5	97.8	103.0	115.0
Q2 [mF · cm^2]	43.3	34.1	27.0	29.4	39.8
R2 [mΩ · cm^2]	7.5	8.7	10.0	9.9	9.5
Q3 [mF · cm^2]	68.0	46.2	46.4	45.0	72.0
R3 [mΩ · cm^2]	24.6	26.1	26.8	27.7	25.3

며, 여기서는 각각 전원선과 센서선에 의한 인덕턴스(L1), 분리막 저항(R1), HER 커패시턴스(Q2), HER charge transfer resistance (R2), OER 커패시턴스(Q3), OER charge transfer resistance (R3) 계산에 활용하였다. CPE는 전극 표면의 불균일성이나 거칠기로 인해 nyquist plot에서 찌그러진 반원 형태로 나타나는 전기화학적 유사 커패시턴스를 계산하기 위해 도입된 개념이다. 본 연구에서는 CPE 피팅 결과에서 얻은 Q 값과 찌그러짐 정도를 나타내는 파라미터 a를 이용하여 아래와 같은 식 (2)로 유효 커패시턴스를 계산하였다(Table 3). 인덕턴스는 데이터 피팅 과정에서는 고려되었으나, 실제 전기화학 반응과 무관하게 발생하였기 때문에 그래프에서는 생략하였다.

$$\frac{1}{2\pi(RQ)^{1/a}} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (2)$$

모든 가속열화평가에서 반복 사이클이 진행됨에 따라 R1이 크게 증가하였다. 일반적으로 분리막 열화 과정에서 thinning 현상이 나타날 경우 막 저항이 일시적으로 감소하는 것으로 보고되나[18], 본 연구에서는 R1이 증가하였으므로 이는 전해질막의 화학적 열화에 따른 두께감소가 아닌 막의 이온전달저항 증가가 주된 원인으로 판단된다[8]. HER 및 OER 전극 활성도를 나타내는 전하전달저항 R2와 R3는 가속열화평가가 진행될수록 소폭 증가 (3～9 mΩ · cm^2) 하였고 일정범위 (50 h, 25～27 mΩ · cm^2) 내에서 유지되었다. 단, AST조건에 따라 열화 정도를 상대적으로 비교하기에는 유의미한 차이를 확인하기 어려웠다. 활성화 과전압 증가는 AST운전으로 전극 성능이 저하되었음을 의미한다(Fig. 3). Q2와 Q3는 각각 HER 및 OER 전극의 활성 면적에 비례하여 감소하였다. R2와 R3의 변화와 함께, 가속열화가 진행됨에 따라 전극의 비활성(de-activation)와 전극 용해(dissolution)로 인해 전극의 활성 면적이 감소하는 것으로 판단된다[19]. 또한, 모든 평가 조건에서 R2가 R3보다 상당히 작게 나타난 점을 고려하면, 임피던스 상의 셀 성능은 OER 전극의 영향을 보다 크게 받는 것으로 추정된다[19].

3.7 SEM-EDS mapping

전해질막 양이온 오염으로 인한 이온 저항 증가와 전극 열화를 확인하기 위해 MEA 단면을 SEM-EDS mapping 분석하였다. Fig. 8에서 빨간색은 Ir, 초록색은 Pt를 나타내며, 위쪽이 양극, 아래쪽이 음극이다. 모든 가속열화실험 이후, Ir 나노입자는 전해질막과 음극 촉매층에 축적된 것을 확인하였다. PEM 수전

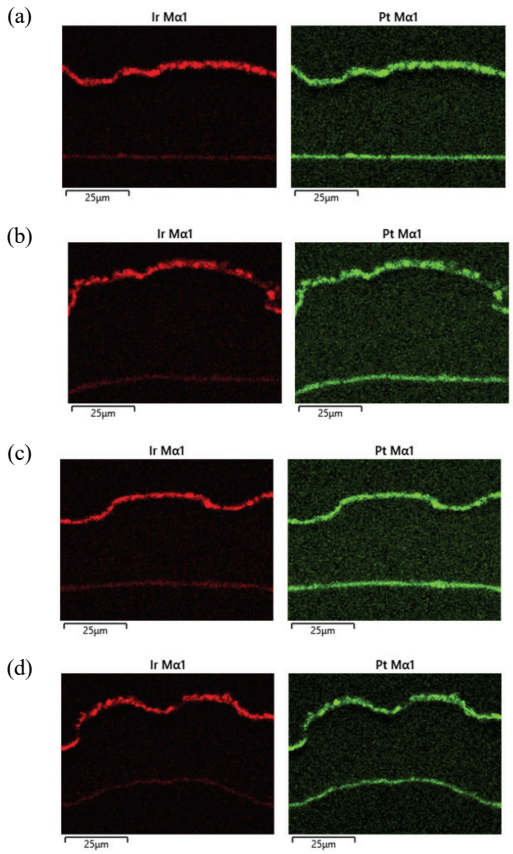

Fig. 8. SEM-EDS mapping of (a) AST-1, (b) AST-2, (c) AST-3, and (d) AST-4

해의 장기 평가 운전 및 동적 운전 중에 이리듐 촉매가 용출되어 양극에서 멤브레인로 이온교환 반응을 통해 확산되고 음극 이오노머 까지 확산되는 정도가 적게는 60% 부터 많게는 93%까지 차지한다. Fig. 8에서 양극 내 관찰되는 Pt는 Pt-coated Ti PTL에 의한 계면에서 분석된 것으로 판단된다. 이러한 관찰은 앞선 전기화학적 실험결과에서 확인된 전해질막의 이온전달 저항 증가에 의한 셀 오믹저항 증가, 전극의 열화로 인한 활성화 과전압 상승 등의 셀성능 감소 결과와 일치한다.

4. 결 론

본 연구는 고분자전해질 수전해 단위셀의 열화 현상을 정밀하게 규명하기 위해, 네 가지 가속열화평가(AST) 조건을 설계하여 열화 거동을 체계적으로 분석하였다:

1) 고부하(3.0 A/cm^2)–무부하(OCV) 반복
2) 고부하(3.0 A/cm^2)–최소 전류(0.1 A/cm^2) 반복
3) 수전해 시스템 실환경 조건 모사
4) 3)의 실환경 조건 모사 시 각 전류밀에도서의 지속 노출시간 2배로 증가

I-V 분석을 통해 Tafel plot 및 활성화 과전압, 오믹 과전압을 도출하였으며, CV 분석으로 전기이중층 특성을 평가하였다. EIS 분석을 통해 단위셀의 저항 및 커패시턴스를 정량화하였으며, SEM-EDS mapping을 통해 전해질막 오염으로 인한 이온 저항 증가와 전극의 열화를 확인하였다.

열화의 주요 원인은 작동 정지 구간(OCV) 반복 노출로 확인되었으며, 이를 방지하기 위해 최소 전류(예: 0.1 A/cm^2)를 지속적으로 인가하는 연속 운전 프로토콜이 효과적인 전략임을 확인하였다. 또한, 부하변동(load cycling)이 심한 운전 조건에서는 전해질막, 촉매, 계면 구조의 가속열화가 발생하므로, 안정적인 운전 상태를 유지할 수 있는 운전 프로토콜 설계가 필요하다. 특히 재생에너지 연계 수전해 시스템에서는 불규칙한 전력 공급에 따른 셧-다운 및 재기동이 불가피하므로, 아래 요소를 종합적으로 고려한 실효적 운전 전략 및 안전 프로토콜 수립이 필요하다: ①운전자의 가용 시간, ②수소 저장 탱크의 용량,③유지 전류 인가에 따른 에너지 비용, ④수소 크로스오버(폭발 위험 기준 4%)

References

1. J. S. Seo, S. C. Lee, C. S. Lee, J. H. Lee, M. J. Kim, S. K. Kim, Y. W. Choi, and H. S. Cho, “Trends in the development of water electrolysis technology for green hydrogen production”, News & Information for Chemical Engineers, Vol. 40, No. 3, 2022, pp. 254-270, doi: https://kiss.kstudy.com/Detail/Ar?key=3949657.
2. Ministry of Trade, Industry and Energy, “Master Plan for Hydrogen Economy Implementation”, 2021.

3. J. Baek and S. H. Kim, "Current status of water electrolysis technology and large-scale demonstration projects in Korea and overseas", Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 35, No. 1, 2024, pp. 14-26, doi: https://doi.org/10.7316/JHNE.2024.35.1.14.
4. J. Dodwell, M. Maier, J. Majasan, R. Jervis, L. Castanheira, P. Shearing, G. Hinds, and D. J. L. Brett, "Open-circuit dissolution of platinum from the cathode in polymer electrolyte membrane water electrolysers", Journal of Power Sources, Vol. 498, 2021, 229937, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229937.
5. U. S. Department of Energy, Fuel Cell Technologies Office, "Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Section 3.4 Fuel Cells", 2016, pp. 3.4-1-58, Retrieved from https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/06/f32/fcto_myrdd_fuel_cells_0.pdf.
6. E. Kuhnert, V. Hacker, and M. Bodner, "A review of accelerated stress tests for enhancing MEA durability in PEM water electrolysis cells", International Journal Of Energy Research, 2023, pp. 3183108, doi: https://doi.org/10.1155/2023/3183108.
7. Y. M. Seo, T. H. Koo, H. W. Noh, D. W. Ha, and R. K. Ko, "Study on continuous durability evaluation and dynamic simulation for PEM water electrolysis system", Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 35, No. 5, 2024, pp. 497-505, doi: https://doi.org/10.7316/JHNE.2024.35.5.497.
8. E. Wallnöfer-Ogris, I. Grimmer, M. Ranz, M. Höglinger, S. Kartusch, J. Rauh, M. G. Macherhammer, B. Grabner, and A. Trattner, "A review on understanding and identifying degradation mechanisms in PEM water electrolysis cells: Insights for stack application, development, and research", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 65, 2024, pp. 381-397, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.017.
9. Q. Feng, X. Z. Yuan, G. Liu, B. Wei, Z. Zhang, H. Li, and H. Wang, "A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies", Journal of Power Sources, Vol. 366, 2017, pp. 33-55, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.006.
10. A. Weiß, A. Siebel, M. Bernt, T. H. Shen, V. Tileli, and H. A. Gasteiger, "Impact of intermittent operation on lifetime and performance of a PEM water electrolyzer", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 166, 2019, pp. F487-F497, doi: https://doi.org/10.1149/2.0421908jes.
11. S. Siracusano, V. Baglio, S. A. Grigoriev, L. Merlo, V. N. Fateev, and A. S. Arico, "The influence of iridium chemical oxidation state on the performance and durability of oxygen evolution catalysts in PEM electrolysis", Journal of Power Sources, Vol. 366, 2017, pp. 105-114, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.020.
12. P. Jovanovic, N. Hodnik, F. Ruiz-Zepeda, I. Arčon, B. Jozinovic, M. Zorko, M. Bele, M. Sala, V. Simon Selih, S. Hocevar, and M. Gaberščcek, "Electrochemical dissolution of iridium and iridium oxide particles in acidic media: transmission electron microscopy, electrochemical flow cell coupled to inductively coupled plasma mass specrometry, and X-ray absorption spectroscopy study", Journal Of The American Chemical Society, Vol. 139, 2017, pp. 12837-12846, doi: https://doi.org/10.1021/jacs.7b08071.
13. S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, A. Mingers, and K. J. J. Mayrhofer, "Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2.−Electrochemically grown hydrous iridium oxide", Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 774, 2016, pp.102-110, doi: https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.05.015.
14. O. Kasian, J. P. Grote, S. Geiger, S. Cherevko, and K. J. J. Mayrhofer, "The common intermediates of oxygen evolution and dissolution reactions during water electrolysis on iridium", Angewandte Chemie International Edition, Vol. 57, No. 9, 2018, pp. 2488-2491, doi: https://doi.org/10.1002/anie.201709652.
15. S. Geiger, O. Kasian, M. Ledendecker, E. Pizzutilo, A. M. Mingers, W. T. Fu, O. Diaz-Morales, Z. Li, T. Oellers, L. Fruchter, A. Ludwig, K. J. J. Mayrhofer, M. T. M. Koper, and S. Cherevko, "The stability number as a metric for electrocatalyst stability benchmarking", Nature Catalysis, Vol. 1, 2018, pp. 508-515, doi: https://doi.org/10.1038/s41929-018-0085-6.
16. O. Kasian, S. Geiger, T. Li, J. P. Grote, K. Schweinar, S. Zhang, C. Scheu, D. Raabe, S. Cherevko, B. Gault. and K. J. J. Mayrhofer, "Degradation of iridium oxides via oxygen evolution from the lattice: correlating atomic scale structure with reaction mechanisms", Energy & Environmental Science, Vol. 12, No. 12, 2019, pp. 3548-3555, doi: https://doi.org/10.1039/c9ee01872g.
17. T. Hong Nga Ngo, J. Love, and A. P. O'Mullane, "Investigating the influence of amorphous/crystalline interfaces on the stability of IrO_2 for the oxygen evolution reaction in acidic electrolyte", ChemElectroChem, Vol. 10, No. 24, 2023, pp. e202300438, doi: https://doi.org/10.1002/celc.202300438.
18. T. Thien Phan, S. K. Kim, J. Islam, M. J. Kim, and J. H. Lee, "Degradation analysis of polymer electrolyte membrane water electrolyzer with different membrane thickness", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 49, 2024, pp. 875-885, doi: https://doi.org/10.1016.j.inhydene.2023.09.274.
19. W. Wang, K. Li, L. Ding, S. Yu, Z. Xie, D. A. Cullen, H. Yu, G. Bender, Z. Kang, J. A. Wrubel, Z. Ma, C. B. Capuano, A. Keane, K. Ayers, and F. Y. Zhang, "Exploring the impacts of conditioning on proton exchange membrane electrolyzers by in situ visualization and electrochemistry characterization", ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 14, No. 7, 2022, pp. 9002-9012, doi: https://doi.org/10.1021/acsami.1c21849.
20. H. Yu, L. Bonville, J. Jankovic, and R. Maric, "Microscopic

insights on the degradation of a PEM water electrolyzer with ultra-low catalyst loading", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 260, 2020, pp. 118194, doi: https://doi.org/ 10.1016/j.apcatb.2019.118194.

21. A. Rex, L. A. De Campos, T. Gottschalk, D. F. Sanchez, P. Trinke, S. Czioska, E. Saraçi, B. Bensmann, J. D. Grunwaldt, R. Hanke-Rauschenbach, and T. L. Sheppard, "Elemental distribution in catalyst-coated membranes of proton exchange membrane water electrolysers tracked by synchrotron X-ray fluorescence", Advanced Energy & Sustainability Research, Vol. 5, No. 9, 2024, pp.2400048, doi: https://doi.org/10.1002/aesr.202400048.
22. S. An, "Understanding the degradation phenomena in proton exchange membrane water electrolysis cells by the external reference electrode", Yonsei University Graduate Master Thesis, 2025.
23. C. Rakousky, U. Reimer, K. Wippermann, M. Carmo, W. Lueke, and D. Stolten, "An analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane water electrolysis", Journal of Power Sources, Vol. 326, 2016, pp.120-128, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.082.