

수전해공정 수소 크로스오버현상의 이해 (Understanding the hydrogen crossover phenomenon in water electrolysis process)

김 정 (인천대학교 에너지화학공학과 부교수)

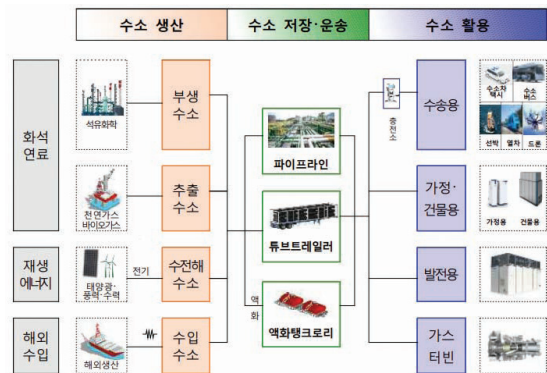
1. 서론

과도한 화석연료사용으로 인해 빠르게 악화되는 기후 위기에 대응하기 위해선 에너지 패러다임을 태양광, 풍력, 수력 및 지열에너지와 같은 탄소배출이 없는 신재생에너지로 전환해야 한다. 신재생에너지 기술은 가격경쟁력을 갖춰가고 있으며, 최근 태양광 및 풍력 에너지의 경우 석탄발전 대비 더 낮은 비용으로 전기 생산이 가능한 사례가 보고되고 있다.

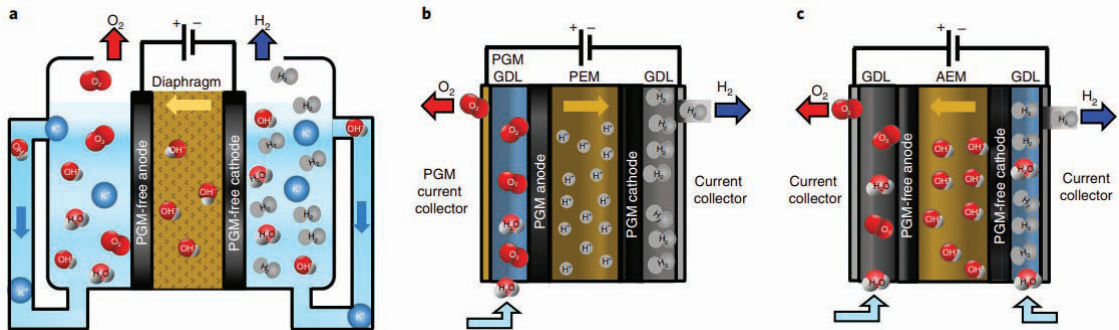
신재생에너지 기술의 핵심 난제는 변동성이 높은 전력생산과 전력수요를 균형 있게 조절하는 것이다. 통상적으로 전력수요 대비 초과전력을 유지할 필요가 있으나, 활용되지 않는 잉여전력은 열에너지로 전환되어 손실된다. 따라서, 최근 많은 연구개발의 초점이 잉여전력을 효율적으로 저장할 수 있는 에너지저장시스템(Energy Storage System, ESS) 기술에 집중되고 있다. 활용되지 않는 잉여전력을 화학에너지 또는 위치에너지 형태로 저장한 후 전력수요에 따라 다시 전기에너지로 변환시킬 수 있는 효율적인 ESS 기술개발이 필요하다.

대표적으로 연구되고 있는 ESS는 잉여전력을 수소분자 내 화학에너지로 저장하는 것이다. 수소는 알려진 화학물질 중에서 가장 높은 에너지 질량밀도(120 kJ/g)를 가지고 있으며, 연료 전지 시스템을 사용하여 탄소배출없이 다시 전기 에너지로 변환될 수 있다. 이상적으로는 잉여전력을 수소형태로 저장해 둔 후, 전력수요에 맞춰 전기를 생산하는 에너지그리드를 구축할 수 있으며, 이를 통해 지속가능한 제로탄소 수소경제를 구현할 수 있다 [그림 1].

수소는 여러 방법으로 생산될 수 있으며, 생



[그림 1] 수소경제의 밸류체인 [1]



[그림 2]. (a) Alkaline Water Electrolysis (AWE) (b) Proton Exchange Membrane Water Electrolysis (PEMWE) (c) Anion Exchange Membrane Water Electrolysis (AEMWE) [2]

산공법에 따라 그린, 청록, 그레이 또는 블랙 수소로 분류된다. 다양한 생산 경로 중에서, 전기에너지를 사용하여 물 분자를 수소와 산소로 분해하는 수전해 방법이 지속가능한 친환경 공정으로 인식되고 있으며, 이 방법을 사용하여 생산된 수소는 그린수소(제로 탄소발자국)로 분류된다. 다만 아직까지 가격경쟁력이 부족하다는 단점이 존재한다. 현재 그린수소 생산단가는 7,000 ~ 12,000 원/kg 수준이며, 정부의 수소경제활성화 로드맵은 2050년까지 2,500 원/kg 이하로 저감하는 것이다.

공간효율적으로 수소를 생산하기 위해선 얇은 이온교환막을 활용한 수전해스택 시스템을 활용하는 것이 일반적이다. 이는 양성자교환막수전해(Proton Exchange Membrane Water Electrolysis, PEMWE), 음이온교환막수전해(Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, AEMWE), 및 알칼라인 수전해(AWE, Alkaline Water Electrolysis)로 더욱 세분화될 수 있으며 [그림 2], 양극과 음극 사이에 전기회로연결을 위한 얇은 이온교환막이 필수적으로 포함된다. 이온교환막의 주 역할은 선택적으로 이온

(혹은 H^+ 또는 OH^-)만 투과시키는 것이다. 예를 들어, 양성자교환막(PEM)에서는 H^+ 이온이 선택적으로 투과하여 양극에서 수소분자로 재결합된다.

수소는 질량당 에너지밀도 (120 kJ/g)가 제일 높은 에너지원이지만, 동시에 대기조건에서 기체상태로 존재하므로 부피당 에너지밀도가 매우 낮다 (약 10 kJ/L). 따라서 효율적인 저장 및 운송을 위해서 고압압축 또는 액화공정이 필수적으로 요구된다. 화학공학적인 관점에서 기체를 고압으로 압축하는 공정은 비용이 높으므로 수소가 생성되는 양극에서 최대한 고압으로 운전하는 것이 경제적이다 (수소생성반응속도와 평형은 압력에 큰 영향을 받지 않는다). 하지만 이러한 고압환경에서는 생성된 수소가 이온교환막을 통해 다시 음극으로 역투과되는 크로스오버(Crossover) 현상이 일어나며 이는 수전해공정의 수소생산효율을 크게 저해하는 요인으로 작용한다. 또한, 산소가 생성되는 음극에서 투과된 수소와 반응할 경우 많은 열을 방출하여 심각한 안전문제를 초래할 수 있으므로 공정안전성을 위해 크로스오버현상을 신중하

게 제어해야 한다.

크로스오버현상은 연료전지와 수전해시스템에서 모두 발생하지만, 수전해공정에서는 자발적 연소 및 폭발이 가능한 조건이 갖춰질 수 있으므로 특별히 더 안전에 주의를 기해야 한다. 80°C에서의 폭발 임계치는 산소가 풍부한 음극에서 4.8 mol% H_2 이며 [3], 이 조건은 낮은 전류 밀도에서 작동하는 고투과성 박막을 활용할 경우 쉽게 도달될 수 있다. 따라서, 수전해 시스템의 공정효율과 안전성을 확보하기 위해선 수소 크로스오버 현상을 정확히 이해하고 측정할 필요가 있다. 수전해공정에서는 이온교환막이 습윤상태(hydrated state)에서 운전되므로 기체투과 특성은 기존 기체분리막과 동일한 방법으로 측정될 수 없다. 하지만 현재 문헌에서는 잘못된 방법으로 측정된 크로스오버 데이터가 인용되고 있는 실정이다. 실제로 대부분의 이온교환막 연구가 이온전달성능에 집중되어 있으므로 기체투과특성에 대해서는 심도 있게 고려되지 않기 때문인 것으로 추정된다.

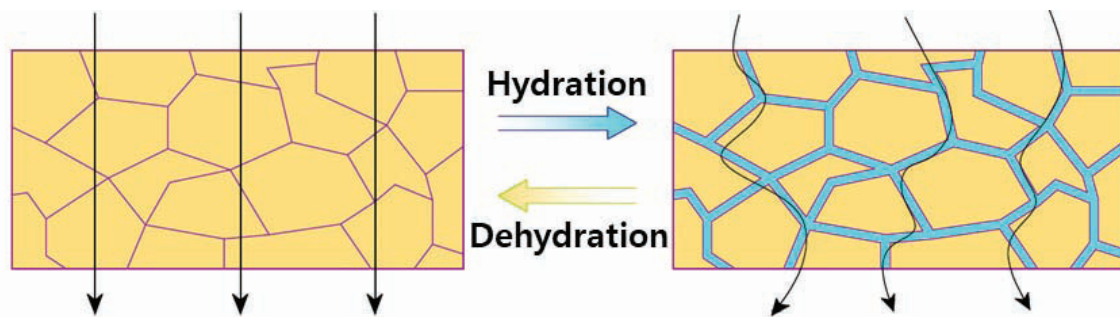
따라서 본 기고문에서는 습윤이온교환막(Hydrated Ion Exchange Membrane) 기체투과

메커니즘을 개론적으로 서술하였으며, 현재 문헌에 보고되는 다양한 크로스오버 측정방식의 장단점을 정리하였다. 나아가서, 이온교환막의 크로스오버 데이터를 활용하여 고분자 내부의 이온채널 구조를 분석하는 최근 연구동향을 소개하고자 한다. 수전해공정의 크로스오버현상의 정확한 이해를 통해 맞춤형 이온교환막 연구개발에 도움이 될 것으로 기대된다.

2. 본론

2.1. 수전해공정 수소 크로스오버 메커니즘의 이해

수전해공정의 크로스오버 현상을 이해하기 위해선 습윤상태의 이온교환막이 액상의 물과 고체상의 고분자가 혼합된 Two-phase (고체+액체) 상태로 존재한다는 것을 인지할 필요가 있다. 이온교환막 내부의 함수량은 상당히 높은 편이며 고분자구조와 온도에 큰 영향을 받는다. 예를 들어, 탄화수소계 이온교환막 소재의 경우 습윤상태에서 액상(물)의 부피분율(volume fraction)이 70% 이상인 경우도 보고된다 [4]. 따라서, 수소기체는 액상의 물로 투과하는 경로와 고체상의 고분자소재로 투과하는



[그림 3] 습윤상태의 이온교환막 내부의 수소기체 투과 경로 [5]

두가지 경로가 동시에 존재한다고 가정할 수 있다 [그림 3].

크로스오버현상을 분석하는 과정에서 추가로 어려운 부분은 이온교환막 내 워터채널 구조의 불확실성이다. 정확한 워터채널 구조는 고분자별로 상이하지만 Nafion과 같은 대표적인 이온교환막의 워터채널 구조에 대해서도 문헌상 consensus가 존재하지 않는다. 건조상태의 이온교환고분자가 물을 흡수하게 되면 고분자 내 소수성파트와 친수성파트(Ionomer)의 상분리를 통해 워터채널이 형성되며, 고분자의 화학적 구조에 따라서 워터채널의 연결성(degree of percolation)과 연속성(connectivity)이 결정된다.

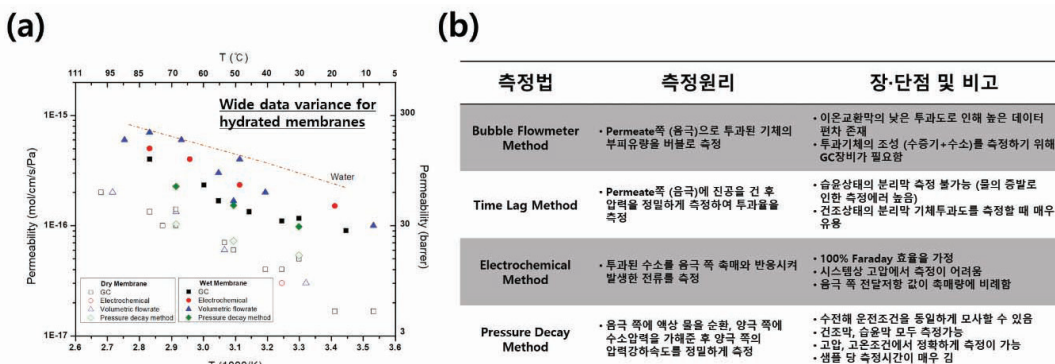
이 과정에서 형성된 워터채널의 연결성과 연속성이 수소 크로스오버에 매우 큰 영향을 미친다. 워터채널이 연속적으로 연결(percolate) 되어있지 않은 경우 액상에서 고체상으로 전달되는 전달저항(또는 그 반대 경우)이 높아지기 때문이다. 바로 이 부분 때문에 수소 크로스오버를 표기할 때 기체투과도(permeability)차원의 단위(e.g., barrer)를 적용하는 것은 이론적으로 적합하지 않다. 물(액상)의 수소투과도와

고분자(고체상)의 수소투과도는 상이하기 때문이다. 아쉽게도 현재 문헌상에서는 이런 부분이 고려되지 않고 permeability 차원의 단위(e.g., barrer)가 활용되고 있으나, 원칙적으로는 permeance 차원의 단위(e.g., gas permeation unit, GPU)를 사용하는 것이 적합하다는 것을 이 기고문에서 다시 한번 강조하고자 한다.

2.2. 수전해공정 수소크로스오버 측정방법 및 한계점

수전해공정에서 습윤상태의 이온교환막 수소투과도를 측정할 때 기존 기체분리공정 구조와 다르다는 점을 인지할 필요가 있다. 수전해스택 내 음극에서는 액상의 물이 순환되며, 양극 쪽 고압수소가 이온교환막을 중심으로 형성되는 수소분압차이로 인해 음극 쪽으로 크로스오버된다. 통상 기체분리막의 단일기체투과도를 측정할 때 분리막은 건조된 상태에서 실험이 진행되지만 수전해공정은 습윤상태로 운전되므로 측정과정에서 수증기의 영향을 면밀하게 고려해야 한다.

크로스오버현상을 측정할 때 수증기의 영향



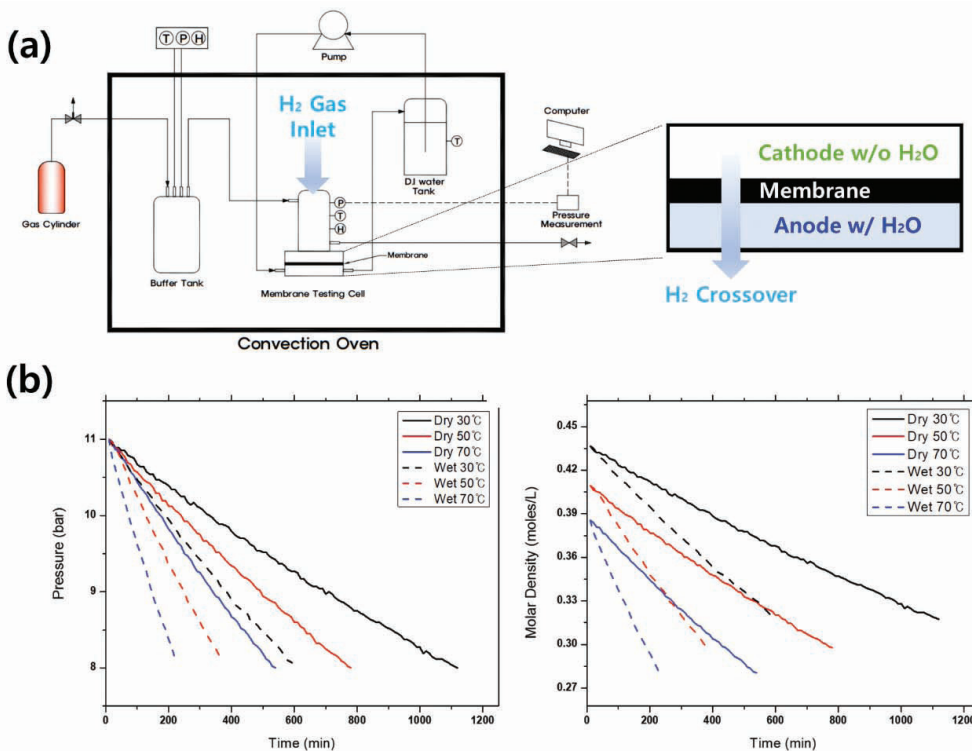
[그림 3] (a) 건조상태의 Nafion막과 습윤상태의 Nafion막의 수소투과도 [5] (b) 문헌상 보고되고 있는 측정법의 원리 및 한계점 정리

을 고려하지 않을 경우 매우 큰 측정오차로 이어질 수 있으며, 문헌에 보고된 방법들 중에서 상당한 오류가 있는 방법도 존재한다는 점을 지적하고자 한다. 현재 문헌에서 보고되고 있는 수소 크로스오버 측정방식은 크게 4가지가 존재하며 각 방법의 장점과 한계점을 [그림 4]에 정리하였다.

먼저 [그림 4(a)]에서 보이는 것과 같이 건조상태 이온교환막의 수소투과도는 측정법과 무관하게 상당히 일정하다는 것을 알 수 있다. 반대로 동일한 막 (Nafion) 내에서도 습윤상태 일 경우 수소투과도는 측정법에 따라 상당히

큰 편차를 보이는 것을 확인할 수 있다.

먼저 Bubble Flowmeter Method의 경우 이온교환막의 기체투과도는 원천적으로 매우 낮으므로 (100 barrer 미만) 실험적 측정오차가 매우 크다. 이 방법은 정밀여과막(Microfiltration, MF)급 분리막의 기체투과도를 평가할 때 주로 사용되므로 이온교환막의 크로스오버현상을 측정하기에는 적합하지 않으며 추천하지 않는다. 또한, 운전조건에 따라 투과되는 기체의 조성이 순수한 수소가 아니므로 추가적으로 조성분석(e.g., GC)이 필요하다. 두번째로 Time Lag Method는 건조상태의 분리막 기



[그림 4] (a) Pressure Decay Method (PDM) 측정장치의 기초구성 [5-6]

(b) PDM 기법으로 측정된 시계열 압력데이터 및 상태방정식을 활용한 시계열 수소몰밀도 데이터

체투과도를 측정할 때 최적화되어 있는 신뢰성 높은 방법이다. 다만 측정원리상 습윤상태의 분리막 기체투과도를 측정할 수 없다는 단점이 있으며, 수소 크로스오버 측정용으로 사용될 수 없다. 세번째로 자주 활용되는 방식인 Electrochemical Method의 경우 투과되는 수소를 음극 쪽의 촉매와 반응시켜 생성되는 전류를 측정하는 방식이다. 모든 수소가 촉매에서 반응한다는 가정하에 수소 크로스오버를 측정할 수 있지만 촉매량과 밀도에 따라 촉매 층 내에서의 전달저항이 무시할 수 없는 수준으로 높아진다는 단점이 존재한다. 또한, 기존 실험실급 수전해스택에서는 양극에서 고압수소를 주입하기 까다롭다는 점도 단점이라고 볼 수 있다.

최근 보고된 Pressure Decay Method (PDM)에선 실제 수전해 구동조건과 매우 유사한 환경에서 크로스오버를 정밀하게 측정하는 방법이며 기존 방법의 단점들을 해결하였다 [5-6]. 기체분리막 연구분야에선 매우 오래전 활용되던 측정법이고 Time-lag Method의 등장과 함께 활용가치가 낮아진 방법이었지만, 습윤상태에서 운전되는 수전해공정 이온교환막의 수소 크로스오버를 측정하기에 매우 적합한 방법인 것으로 재확인되었다. PDM 방법에선 양극 쪽에 고압의 수소를 주입하고 음극 쪽으로 액상의 물을 순환시켜 실제 수전해공정과 유사한 환경을 모사할 수 있으며, 양극 쪽의 압력을 지속적으로 측정하여 크로스오버되는 수소의 양과 속도를 정확하게 계산해낼 수 있다. 이를 활용하여 수소 크로스오버율을 매우 정확하게 예측해낼 수 있는 투과모델이 수립

되었으며 이온교환막 워터채널의 Percolation degree에 대한 정보 또한 얻어낼 수 있다는 가능성이 보고되었다 [6]. PDM 방법을 활용하여 PEMWE 뿐만 아니라 최근 관심이 높아지고 있는 AEMWE용 고분자의 수소크로스오버를 정밀하게 측정한 데이터가 많아질수록 맞춤형 이온교환막 개발속도가 빨라질 것으로 기대된다.

3. 맺음말

본 기고문에서는 수전해공정에서 매우 크리티컬한 위험요소인 수소 크로스오버에 대한 최근 연구동향을 정리하였다. 수전해공정에서 크로스오버현상이 제대로 제어되지 않을 경우 자발적 폭발이 가능한 조건이 갖춰질 수 있으므로 수소가 이온교환막을 투과하는 메커니즘을 정확하게 이해하고 정밀하게 측정할 필요가 있다. 아쉽게도 현재 많은 문헌에서는 잘못된 방법으로 측정된 크로스오버 데이터가 인용되고 있는 실정이다. 따라서, 본 기고문에서 습윤상태의 이온교환막(Hydrated Ion Exchange Membrane) 기체투과 메커니즘을 개론적으로 서술하였으며, 현재 문헌에 보고되는 다양한 크로스오버 측정방식의 장단점과 한계점을 정리하였다. 크로스오버 현상을 이해하기 위해 제일 중요한 부분은 습윤상태의 이온교환막이 액상의 물과 고체상의 고분자가 혼합된 Two-phase (고체+액체) 상태로 존재한다는 것을 인지하는 것이다. 또한, 크로스오버 현상을 설명할 때 Permeability 차원의 단위 (e.g., barrer)를 사용하는 것을 이론적으로 잘못된 것임을 강

조하였다. 현재까지 보고된 기법 중 크로스오버 현상을 정밀하게 측정하기 위해 제일 적합한 방법은 Pressure Decay Method (PDM)인 것으로 판단되며, 정밀한 크로스오버데이터와 수전해의 성능데이터가 연계될 수 있으면 맞춤형 이온교환막 연구개발에 도움이 될 것으로 기대된다.

4. 참고문헌

- [1] 과학기술정보통신부, 수소경제 활성화 로드맵 (2019)
- [2] D. Li, E.J. Park, W. Zhu, Q. Shi, Y. Zhou, H. Tian, Y. Lin, A. Serov, B. Zulevi, E.D. Baca, C. Fujimoto, H.T. Chung, Y.S. Kim, Highly quaternized polystyrene ionomers for high performance anion exchange membrane water electrolyzers, *Nature Energy* 5(5) (2020) 378–385
- [3] P. Trinke, P. Haug, J. Brauns, B. Bensmann, R. Hanke–Rauschenbach, T. Turek, Hydrogen crossover in PEM and alkaline water electrolysis: mechanisms, direct comparison and mitigation strategies, *Journal of The Electrochemical Society* 165(7) (2018) F502.
- [4] S.-Y. Han, D.M. Yu, Y.-H. Mo, S.M. Ahn, J.Y. Lee, T.-H. Kim, S.J. Yoon, S. Hong, Y.T. Hong, S. So, Ion exchange capacity controlled biphenol-based sulfonated poly(arylene ether sulfone) for polymer electrolyte membrane water electrolyzers: Comparison of random and multi-block copolymers, *Journal of Membrane Science* 634 (2021) 119370.
- [5] S. Kim, B.T.D. Nguyen, H. Ko, M. Kim, K. Kim, S. Nam, J.F. Kim, Accurate evaluation of hydrogen crossover in water electrolysis systems for wetted membranes, *International Journal of Hydrogen Energy* 46(29) (2021) 15135–15144.
- [6] S. Kim, J. Song, B.T. Duy Nguyen, J. Lee, J. Seong, S. Nam, S. So, J.F. Kim, Acquiring reliable hydrogen crossover data of hydrated ion exchange membranes to elucidate the ion conducting channel morphology, *Chemical Engineering Journal* 471 (2023) 144696.

• • 김 정 • •



2014 Ph.D in Imperial College London
 2016 한국화학연구원 선임연구원
 2019-현재 인천대학교 에너지화학공학과 부교수