

**고분자 전해질형 재생 연료전지용 촉매전극 개발**  
**Development of Bifunctional Electrocatalyst for a PEM URFC**  
**(Polymer Electrolyte Membrane Unitized Regenerative Fuel Cell)**

임성대, 이원용, 윤영기, 양태현, 박구곤, 손영준, 김창수  
 한국에너지기술연구원, 저온연료전지연구센터

## 1. 서론

재생연료전지(RFC: Regenerative Fuel Cell)는 수소를 에너지 매개체로 하는 유망한 에너지 저장 및 전환 시스템이다. 이 시스템은 주로 태양 및 풍력과 같은 재생 가능한 에너지원과 결합하여 재생에너지원으로부터 발생하는 전기를 이용하여 물을 분해함으로써 수소형태로 저장을 해두었다가 태양 및 풍력 발전이 불가능한 때에 저장해둔 수소를 이용하여 연료전지 시스템으로부터 전기를 생산하는 이상적인 에너지 시스템이다. 특히, RFC는 이차전지에 비하여 높은 에너지 밀도(400 Wh/kg 이상)와 자가 충전에 의하여 수명이 반영구적인 장점을 지니고 있다[1]. 하지만, 물 전기분해 및 연료전지 시스템을 동시에 포함하고 있어 장치의 복잡성 및 고가의 설치비용으로 인하여 실제적인 적용에 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 하나의 전극에서 물 전기분해와 연료전지 반응을 동시에 수행할 수 있는 단일화된 재생연료전지(URFC: Unitized Regenerative Fuel Cell) 시스템이 고안되었다. URFC 시스템에서의 핵심기술은 물 전기분해와 연료전지 반응에 모두 유리한 촉매전극의 개발로서, 상대적으로 과전압이 크게 걸리는 산소극에 대한 연구가 많이 진행되었다[2-4]. 최적 산소극의 조건으로는 물 전기분해 및 연료전지 반응에 모두 우수한 효율을 보이는 동시에 물 전기분해 과정에서 형성되는 산소극의 산화조건에 내구성을 지니는 안정된 전극의 개발이다.

따라서, 본 연구에서는 URFC 시스템에 적용 가능한 우수한 산소전극의 개발을 위하여 기존에 보고 된 촉매전극들을 중심으로 본 URFC 단위 전극 시스템에서 그 촉매들의 성능 및 안정성을 비교 평가하였다. 또한, 최적 운전조건을 규명하고자 가습 및 셀 온도와 같은 기본 운전 조건들에 대한 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 URFC 시스템의 수소전극으로는 가장 우수한 촉매로 알려진 Pt로 고정하였으며, 산소 전극 촉매들로서 Pt, PtIr, PtIrOx, PtRu, PtRuOx 및 PtRuIr을 준비하였다. Pt(Johnson Matthey, 27 m<sup>2</sup>/g) 및 PtRu(Johnson Matthey, 27 m<sup>2</sup>/g, 1:1 몰비)는 상업적으로 이용 가능한 촉매들을 사용하였다. PtIrOx(14 m<sup>2</sup>/g, 1:1 중량비) 및 PtRuOx(34 m<sup>2</sup>/g, 1:1 중량비)는 Pt와 IrOx 및 RuOx를 물리적으로 혼합하여 준비하였으며, IrOx 및 RuOx는 각각 전구체로 사용된 K<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O(Alfa Aesar)와 RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O(Alfa Aesar)를 증류수에 녹인 후 건조 (110 °C, 12 h),

소성 (400 °C, 5 h, 공기분위기)하여 제조하였다. PtIr(27 m<sup>2</sup>/g, 1:1 중량비) 및 PtRuIr(27 m<sup>2</sup>/g, 5:4.5:0.5 몰비) 촉매는 최적화된 borohydride 방법에 의하여 제조되었다[5]. 이와 같이 제조된 촉매들의 BET 비표면적은 Micromeritics ASAP 2010에 의하여 측정되었다.

전극은 촉매와 Nafion solution(Dupont)이 혼합된 슬러리를 방수처리 된 carbon paper에 코팅하여 준비하였으며, 촉매량은 4.0-8.8 mg/cm<sup>2</sup> 범위에서 조절하였다. MEA (Membrane Electrode Assembly)는 촉매전극과 Nafion 1135막을 hot-pressing하여 준비하였다.

준비된 촉매전극의 URFC 성능은 전극 단면적이 10 cm<sup>2</sup>인 단위전극 시스템에서 평가되었다. 연료전지 모드에서는 셀온도를 50-80 °C 범위에서 변화시켰으며, 수소 및 산소를 상압에서 공급하였다. 공급기체의 가습은 75 °C로 유지된 가습탱크에 수소 및 산소 기체를 통과시킴으로써 조절하였다. 전기분해 모드에서는 증류수를 60 ml/min의 유속으로 양 전극에 주입하였으며, 셀 및 주입되는 물 온도는 50-80 °C 범위에서 동일하게 유지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 우선 URFC 시스템의 기본 운전조건을 최적화하기 위하여 양 전극을 Pt으로 고정하고 단위 전극 셀 온도를 50-80 °C로 변화시키며 셀 온도에 따른 연료전지 및 물 전기분해 성능의 경향을 확인하였다. 전기분해시 주입되는 증류수 온도는 셀 온도와 동일하게 유지하였다. 연료전지 모드에서는 셀 온도가 상승함에 따라서 연료전지 성능 또한 향상되었으며 셀 온도 70 °C에서 1.6 A/cm<sup>2</sup> @ 0.6 V의 최고 성능을 보였다. 하지만 셀 온도가 80 °C까지 증가되었을 경우에는 오히려 연료전지 효율이 감소하였다. 이러한 결과는 80 °C의 높은 셀 온도에 비하여 가습이 충분하지 않아서 막이 다소 건조되었으며 이로 인하여 고분자 막에서의 수소이온 전도성이 감소되었기 때문으로 생각된다. 전기분해 모드에서는 셀 온도가 상승함에 따라서 셀에 걸리는 과전압 또한 감소하여 전기분해 성능이 향상되었으며 80 °C에서 1.75 V @ 500 mA/cm<sup>2</sup>의 최고 전기분해 효율을 보였다. 이와 같이 전극 셀 온도의 상승에 따른 전기분해 효율의 향상은 전기분해에 필요한 에너지의 일부가 열에너지 형태로 제공 가능하기 때문이다. 하지만, 지나치게 높은 셀 온도는 고분자 막의 내구성 문제 및 물의 수증기압 증가로 인한 공정 문제로 인하여 실제 전기분해 모드에서는 적절한 운전 온도를 적용하고 있다. 따라서 본 연구에 의하면 60-70 °C 범위에서 최적의 URFC 운전 조건이 형성되는 것으로 판단되므로 시스템을 보다 쉽게 운전할 수 있는 60 °C의 cell 온도에서 지속적인 URFC 반응이 이루어지도록 하였다.

일반적으로 URFC 시스템에서는 고분자 연료전지에 비하여 높은 양의 촉매를 사용하고 있다. 물론 경제적인 면에서 낮은 양의 촉매를 사용하는 것이 유리하지만 특히 전기분해 모드에서 내구성에 문제를 보이는 카본을 대체할 수 있는 담체가 없어서 아직까지는 비교적 높은 양의 촉매 전극이 사용되고 있다. 본 연구에서도 이러한 촉매량의 영향을 살펴보기 위하여 Pt의 전극 담지량을 2.0-8.8 mg/cm<sup>2</sup>로 변화시켜 가며 연료전지 및 전기분해의 성능 변화를 살펴보았다. 촉매량의 증가에 따라서 연료전지 및 물 전기분해 성능이 모두 향상되었으며 6.7 mg/cm<sup>2</sup>에서 최고값을 보였다. 하지만 촉매량을 8.8 mg/cm<sup>2</sup>까지 증가하였을 경우에

는 오히려 URFC 성능이 감소하는 결과를 보였다. 너무 높은 촉매량은 촉매층의 두께 증가로 인하여 반응물의 확산에 불리한 결과를 초래하므로 URFC 성능면에서도 낮은 결과를 보이는 것으로 생각된다. 따라서, 본 URFC 시스템에서는  $6.7 \text{ mg/cm}^2$ 에서 최적의 촉매량이 결정되어짐을 알 있다. 하지만, 본 연구에서는 경제성 등을 고려하여  $4.0 \text{ mg/cm}^2$ 의 촉매량에서 계속된 연구를 진행하였으며, 실제로 상업용 URFC 시스템에서도  $4.0 \text{ mg/cm}^2$  정도의 촉매량을 사용하고 있는 것으로 알려져 있다 [1]. 물론 적절한 담체의 개발로 인한 촉매량을 줄이기 위한 연구는 계속 진행되어야 할 것이다.

이상의 기본 운전 조건 및 촉매량의 영향에 대한 결과들을 바탕으로 URFC 시스템의 최적 산소전극 촉매 개발을 위하여 수소극은 Pt로 고정을 하고 산소극 촉매들을 Pt, PtIr, PtIrOx, PtRu, PtRuOx 및 PtRuIr로 바꿔가며 URFC 성능을 비교 평가하였다. 셀 및 주입되는 증류수 온도는  $60^\circ\text{C}$ 로 고정하였으며 촉매량도  $4.0 \text{ mg/cm}^2$ 로 동일하게 유지하였다. Fig.1에서와 같이 연료전지 모드에서는 전류밀도 대비 셀 전압이 가장 높은 Pt이 가장 우수한 성능을 보였으며 Pt에 Ir 혹은 Ru 과 같은 다른 귀금속이 첨가되면 오히려 연료전지 성능이 감소하였다. 그 중 Ir을 첨가하였을 경우에 가장 적은 성능 감소를 보였지만, IrOx가 첨가된 PtIrOx는 가장 심각한 성능 저하를 보였다. PtRuIr 삼성분계 촉매는 Chen 등[3]의 combinatorial 연구결과와는 달리 PtRu과 거의 유사한 성능을 보이며 상대적으로 낮은 연료전지 효율을 보였다.

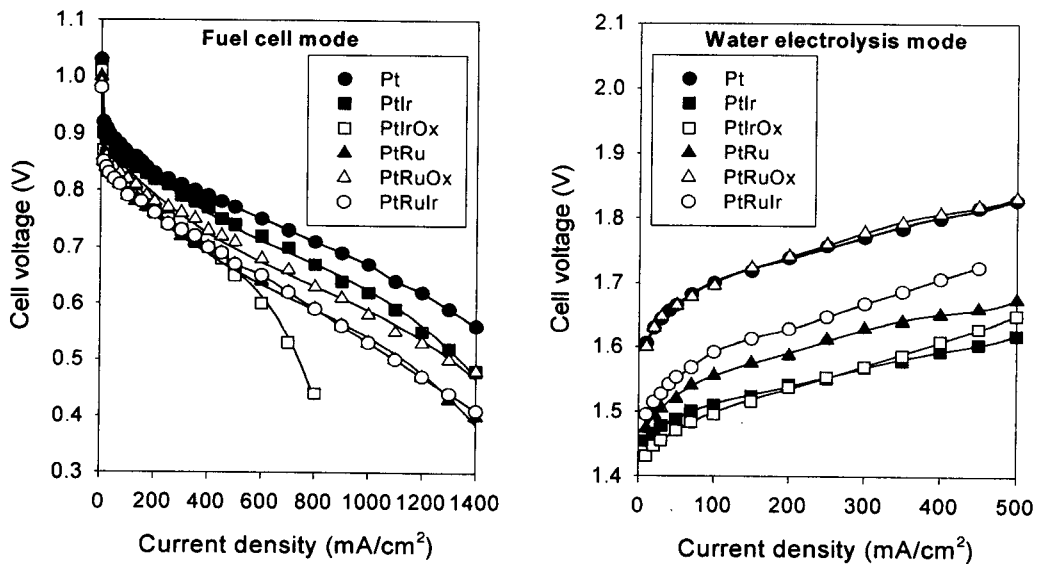


Fig.1. Effect of electrocatalyst as oxygen electrode for URFC performance.

전기분해 모드에서는 연료전지 모드와는 반대로 오히려 Pt이 고정된 전류밀도에서 높은 과전압을 보이는 가장 낮은 물 전기분해 성능을 보였으며 Pt에 Ir 혹은 Ru이 첨가됨에 따라

서 현저한 성능 향상을 보였다. 특히, Ir 계열이 화학적 상태에 상관없이 가장 우수한 물 전기 분해 성능을 보였다. Ru 계열의 PtRu 전극은 비교적 우수한 전기 분해 성능에도 불구하고 상대적으로 낮은 안정성으로 인하여 장시간의 전기분해 과정에서 심각한 성능저하를 초래하였다. PtRuIr 삼성분계 촉매는 기존 문헌[3]에서와 달리 전기분해에서도 PtRu에 상응하는 정도의 성능만을 보였다. 이상의 결과를 바탕으로 URFC 시스템의 최적 촉매로는 연료전지와 전기분해 두 반응에서 모두 우수한 성능을 보인 PtIr 촉매였다. 실제로 200 및 500 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 PtIr 산소전극 시스템의 round-trip 효율은 각각 53, 46%였다.

본 PtIr계 촉매 전극을 실제 URFC 시스템에 적용하기 위해서는 연료전지 및 전기분해 모드의 잦은 변환과정에서 안정된 성능을 보여야 된다. 따라서, Pt와 PtIr을 각각 수소 및 산소 전극으로 채택한 본 URFC 시스템에서 URFC 모드를 바꿔가며 각 성능의 안정성을 확인해 보았다. URFC 시스템의 모드 변환과정에서 연료전지의 경우 두 번째 사이클에서 다소 성능의 저하를 보였지만 그 이상의 사이클에서는 안정된 성능을 보였으며 전기분해 모드에서는 뚜렷한 성능 저하 없이 매우 안정된 효율을 보였다.

#### 4. 결론

단위 전극 URFC 시스템의 연료전지 및 전기분해 성능은 셀 온도 및 촉매량이 증가함에 따라서 향상되었으며, 60 - 70 °C의 셀 온도와 6.7 mg/cm<sup>2</sup>이 촉매량에서 최적값을 보였으며, 경제성과 운전을 고려하여 셀 온도 60 °C와 촉매량 4.0 mg/cm 성능 실험을 수행하였다.

Pt를 수소전극으로 고정하고 수행된 여러 산소전극의 URFC 성능실험에서, 연료전지 모드에서는 Pt > PtIr > PtRuOx > PtRuIr = PtRu > PtIrOx 순의 성능을 보인 반면에 전기분해 모드에서는 PtIr = PtIrOx > PtRu > PtRuIr > PtRuOx = Pt 순의 상반되는 결과를 보여 이 두 모드를 모두 고려하였을 경우에 PtIr이 URFC 시스템의 최적 산소전극이었다. 또한, PtIr은 연속된 URFC 모드 변환과정에서도 매우 안정된 성능을 보여 매우 유망한 URFC 산소전극으로 기대된다.

#### 참고문헌

1. W. Smith, *J. Power Sources* **86** (2000) 74.
2. T. Ioroi, K. Yasuda, Z. Siroma, N. Fujiwara, Y. Miyazaki, *J. Power Sources* **112** (2002) 583.
3. G. Chen, D.A. Delafuente, S. Sarangapani, T.E. Mallouk, *Catal. Today* **67** (2001) 341.
4. S. Zhigang, Y. Baolian, H. Ming, *J. Power Sources* **79** (1999) 82.
5. G.-G. Park, T.-H. Yang, Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, C.-S. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* **28** (2003) 645.