

고분자 전해질 막을 이용한 일체형 재생 연료전지용 촉매전극 개발

임성대[†], 박구곤, 손영준, 양태현, 윤영기, 이원용, 김창수

한국에너지기술연구원, 수소·연료전지연구부, 저온연료전지연구센터
대전광역시 유성구 장동 71-2, 305-343

Development of Bifunctional Electrocatalyst for PEM URFC

Sung-Dae Yim[†], Gu-Gon Park, Young-Jun Sohn, Tae-Hyun Yang, Young-Gi Yoon,
Won-Yong Lee, Chang-Soo Kim

Fuel Cell Research Center, Hydrogen & Fuel Cell Research Department, Korea Institute of
Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Republic of Korea

ABSTRACT

For the fabrication of high efficient bifunctional electrocatalyst of oxygen electrode for PEM URFC (Polymer Electrolyte Membrane Unitized Regenerative Fuel Cell), which is a promising energy storage and conversion system using hydrogen as the energy medium, several bifunctional electrocatalysts were prepared and tested in a single cell URFC system. The catalysts for oxygen electrode revealed fuel cell performance in the order of Pt black > PtIr > PtRuOx > PtRu ~ PtRuIr > PtIrOx, whereas water electrolysis performance in the order of PtIr ~ PtIrOx > PtRu > PtRuIr > PtRuOx ~ Pt black. Considering both reaction modes PtIr was the most effective electrocatalyst for oxygen electrode of present PEM URFC system. In addition, the water electrolysis performance was significantly improved when Ir or IrOx was added to Pt black just 1 wt.% without the decrease of fuel cell performance. Based on the catalyst screening and the optimization of catalyst composition and loading, the optimum catalyst electrodes for PEM URFC were 1.0 mg/cm² of Pt black as hydrogen electrode and 2.0 mg/cm² of PtIr (99:1) as oxygen electrode.

주요기술용어 : PEMFC(고분자전해질막연료전지), URFC(재생형연료전지), PtIr(백금이리듐), Bifunctional electrocatalyst(양기능전극촉매), Water electrolysis(수전해)

[†] Corresponding author : jimmyim@kier.re.kr

재생 연료전지(Regenerative Fuel Cell, RFC)는 수소를 매개체로 하는 에너지 저장 및 변환 시스템으로서 수소를 생산하는 수전해조와 생산된 수소를 이용하여 전기를 발생시키는 연료전지로 구성된다. 심야의 값싼 전기나 풍력 혹은 태양광 등의 자연에너지로부터 발생된 여분의 전기를 이용하여 물을 전기분해하여 수소의 형태로 저장해 두었다가 전기가 필요한 시점에 저장해 둔 수소로 연료전지를 가동함으로써 전기를 발생시키는 매우 이상적인 에너지 시스템으로서 화석연료를 배제한 미래의 수소사회에 가장 유망한 에너지 저장 및 변환 시스템으로 기대되고 있다. 또한, 충전 없이 장시간 사용이 가능하며 높은 비에너지(400 Wh/kg 이상)를 지니는 RFC의 특성은 이차전지에 경쟁력을 지니는 것으로 평가되고 있다^{1,2)}.

이러한 RFC는 수전해조와 연료전지 셀을 하나로 일체화한 일체형 재생 연료전지 (Unitized Regenerative Fuel Cell, URFC)의 개발로 보다 경제적이며 컴팩트한 시스템 구축이 가능해졌으며 휴대용 제품에의 적용도 연구되고 있다. 현재 URFC는 Fig.1³⁾에서와 같은 고분자 전해질 막(PEM) 기술을 기반으로 미국의 Lawrence Livermore National Laboratory(LLNL)과 Proton Energy Systems의 주도로 활발한 연구가 진행중이다. 그리고 high altitude long

endurance(HALE) solar rechargeable aircraft(SRA), zero-emission vehicles(ZEV), hybrid energy storage/propulsion systems for spacecraft, energy storage for remote(off-grid) power sources, peak shaving for on-grid applications, portable power systems 등 많은 응용제품에의 적용을 위해 개발중이다¹⁾.

수전해 반응과 연료전지 반응을 하나의 전극에서 교대로 수행하게 되는 URFC 기술의 핵심은 두 반응에 모두 우수한 성능을 보이는 촉매전극의 개발이다. 특히, 수전해 모드에서의 산소발생 반응 및 연료전지 모드에서의 산소환원 반응이 일어나게 되는 산소극용 촉매 전극의 개발이 가장 중요한 기술로 알려져 있다. 일반적으로 수소발생 및 수소산화 반응이 일어나는 수소극 촉매로는 백금 전극이 가장 효과적인 것으로 알려져 있으며, 전체 시스템의 성능을 좌우하는 산소 전극용 촉매 개발을 위하여 귀금속을 위주로 하는 다양한 촉매들이 제조되어 연구되어 왔다⁴⁻¹¹⁾. 이러한 URFC용 산소전극은 산소발생 및 산소환원 반응에 모두 우수한 성능을 지녀야 하는 동시에 산소극에서의 심각한 산화분위기에 이겨낼 수 있는 안정된 재질이어야 한다.

본 연구에서는 이러한 기존 연구들을 바탕으로 PEM URFC 시스템에 적용 가능한 산소 전극용

촉매 개발에 대한 연구를 수행하였다. 여러 문헌에서 보고된 다양한 촉매 전극들은 MEA 제조방법, URFC 성능평가 시스템 및 반응조건에 상이함 등으로 인하여 그 성능들을 직접 비교하기에는 무리가 있었다. 따라서, 본 연구에서는 기존 문헌에서 보고하고 있는 우수한 촉매재료들을 준비하여 PEM URFC 단위 셀 시스템에서 그 성능을 비교 평가하였다. 또한, 기본적인 반응조건들 및 촉매조성들의 영향을 고찰함으로써 최적화된 PEM URFC용 촉매전극 개발을 위한 기본 정보들을 제공하고자 하였다.

2. 실험

백금을 포함하는 다음과 같은 이성분계 혹은 삼성분계 촉매들(Pt black, PtIr, PtIrOx, PtRu, PtRuOx 및 PtRuIr)을 산소 전극용 촉매들로 준비하였다. Pt black(27m²/g)과 PtRu(1:1 몰비, 72m²/g)은 Johnson Matthey 제품을 사용하였다. PtIrOx와 PtRuOx는 각각 Pt black과 IrOx(1m²/g) 혹은 RuOx(48m²/g)를 1:1의 무게비로 물리적으로 혼합하여 제조하였다. IrOx와 RuOx는 potassium hexachloroiridate(III)

(K₃IrCl₆·xH₂O, Alfa Aesar)와 ruthenium chloride(III) (RuCl₃·xH₂O, Alfa Aesar)를 각각 전구체로 하여 물에 용해시킨 후 건조하여 400°C의 공기분위기에서 5시간 동안 소성하여 제조하였다. PtIr(1:1 몰비, 27m²/g)촉매는 Pt black을 K₃IrCl₆·xH₂O 수용액에 현탁시킨 후 본 연구팀에서 고안한 borohydride 방법¹²⁾에 의하여 환원시킨 후 충분히 세척한 후 건조하여 제조하였다. PtRuIr(50:45:5 몰비, 27m²/g) 촉매 또한 PtIr과 동일한 방법으로 제조하였다. 이렇게 준비된 촉매들은 Micromeritics ASAP 2010에 의하여 BET 표면적이 측정되었다.

PEM URFC 산소전극은 제조된 촉매들을 5wt.% Nafion solution (Dupont)과 혼합한 후 carbon paper에 코팅하여 준비하였다. 수소전극은 Pt black을 동일한 방법으로 carbon paper에 코팅하여 준비하였다. 전극막접합체 (Membrane Electrode Assembly, MEA)는 Nafion 1135에 각 전극을 hot-pressing하여 준비하였다.

PEM URFC 성능은 10cm²의 유효면적을 지니는 단위셀 전극시스템에서 평가하였으며 반응온도는 특별한 언급이 없는 한 60°C로 유지하였으며 연료전지 운전모드에서는 산소 및 수소기체를

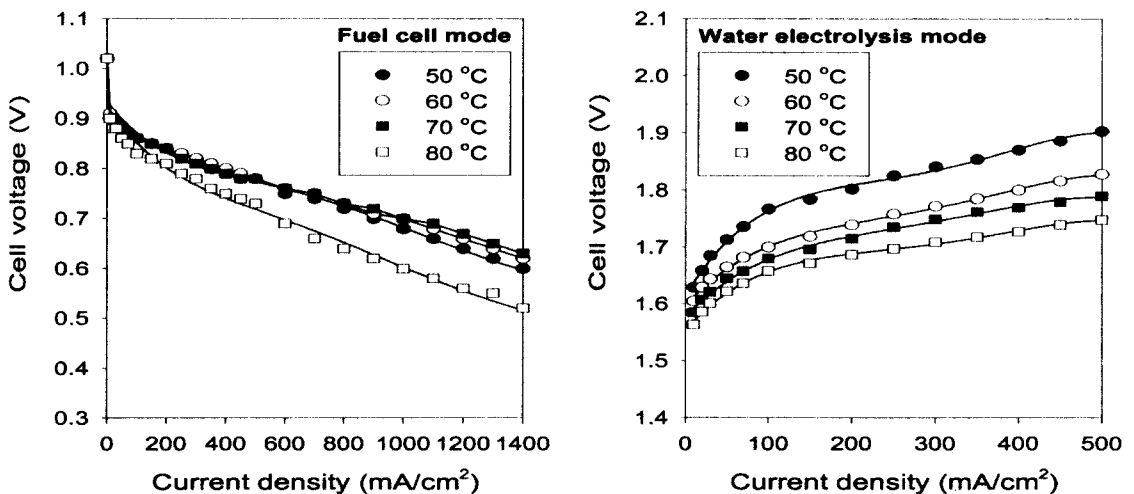


Fig. 2. Effect of cell temperature on PEM URFC performance with 4.0mg/cm² Pt black for both electrodes.

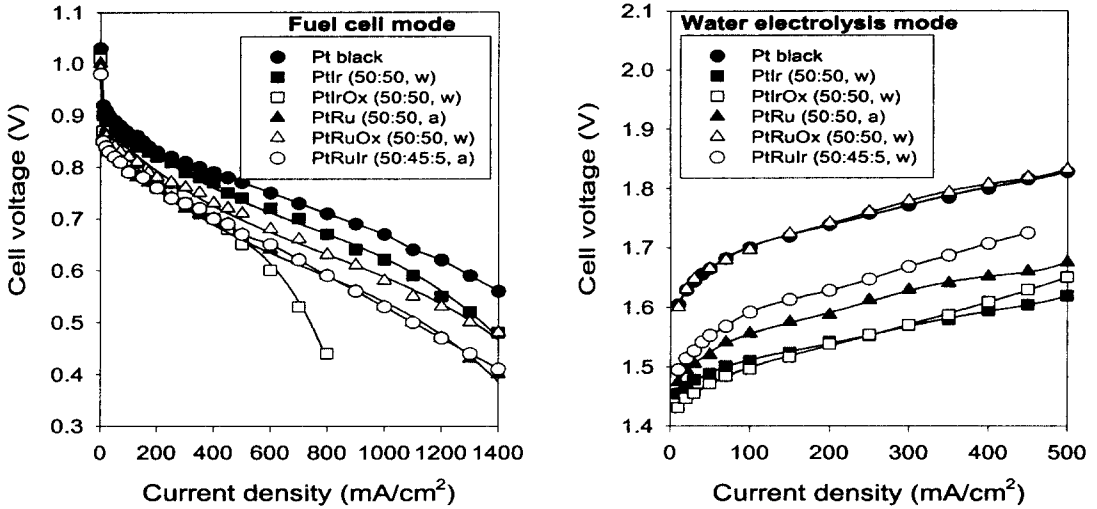


Fig. 3. PEM URFC performance of various electrocatalysts for oxygen electrode a: atomic ratio, w: weight ratio. Hydrogen electrode : 4.0mg/cm² Pt black. Oxygen electrode : 4.0mg/cm² various catalysts. Cell temperature : 60°C.

각각 상압으로 공급하였다. 가습은 수소 및 산소 기체를 75°C로 유지되는 물탱크에 통과시키는 방법으로 수행하였으며 수전해 운전모드에서 투입되는 물 온도는 동일하게 60°C로 유지하였다.

준비된 촉매 전극들의 PEM URFC 성능은 연료전지 운전모드에서 먼저 연료전지 성능을 확인한 후 이어서 수전해 운전모드에서 수전해 성능을 확인하는 순서로 진행되었다. 우선 Fig. 2에서와 같이 PEM URFC 단위 셀의 최적 운전 조건을 정하기 위하여 셀온도에 대한 영향을 확인하였다. 양 전극촉매로는 Pt black을 사용하고 단위 전극

3. 결과 및 고찰

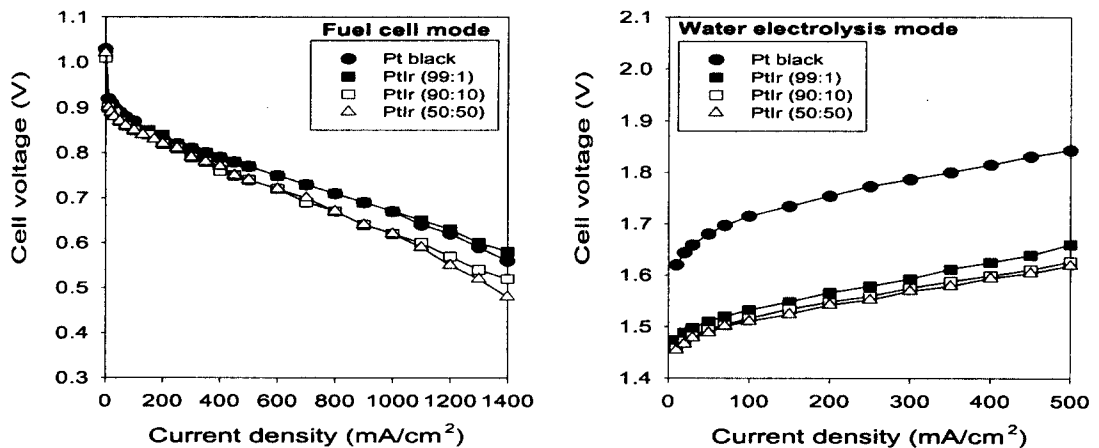


Fig. 4. Effect of catalyst composition of PtIr on PEM URFC performance. Hydrogen electrode : 4.0mg/cm² Pt black. Oxygen electrode : 4.0mg/cm² Pt black or PtIr. Cell temperature : 60°C.

Table 1 Energy conversion efficiency of fuel cell, water electrolysis and round-trip at 200 and 500 mA/cm² for various electrocatalysts

Current density (mA/cm ²)	Electrocatalyst	ϵ_{FC} (%)	ϵ_{WE} (%)	ϵ_{RT} (%)
200	Pt black	56	85	48
	PtIr	55	96	53
	PtIrOx	51	96	49
	PtRu	51	93	48
	PtRuOx	53	85	44
	PtRuIr	51	91	46
500	Pt	52	81	42
	PtIr	50	91	46
	PtIrOx	44	90	39
	PtRu	45	88	40
	PtRuOx	48	81	39
	PtRuIr	45	86	39

$$\epsilon_{WE} = \Delta H / (nFE_{WE}), \quad FC = (nFE_{FC}) / \Delta H$$

$$\epsilon_{RT} = \epsilon_{WE} \cdot \epsilon_{FC} = E_{FC} / E_{WE}$$

셀 온도를 50-80°C로 변화시키며 셀 온도에 대한 연료전지 및 물 전기분해 성능의 경향을 확인하였다. 전기분해시 주입되는 증류수 온도는 셀 온도와 동일하게 유지하였다. 전류밀도에 대한 셀전압의 그래프에서 연료전지 모드에서는 셀전압이 높을수록 수전해모드에서는 셀전압이 낮을수록 우수한 성능을 의미한다. Fig.2에서 확인할 수 있듯이 연료전지 모드에서는 셀 온도가 상승함에 따라서 연료전지 성능 또한 향상되었으며 셀 온도 70°C에서 1.6A/cm² @ 0.6V의 최고 성능을 보였다. 하지만 셀 온도가 80°C까지 증가되었을 경우에는 오히려 연료전지 효율이 감소하였다. 이러한 결과는 80°C의 높은 셀 온도에 비하여 가슴이 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 1.75V @ 500mA/cm²의 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 조업상 문제로 인하여 실제 전기분해 모드에서는 적절한 운전 온도를 적용하고 있다. 따라서 본 연구에서는 시스템 조업을 보다 원활하게 수행할 수 있는 60°C의 셀 온도에서 PEM URFC 반응을 수행하였다.

PEM URFC 시스템의 최적 산소전극용 촉매 개발을 위하여 수소극은 가장 효과적인 촉매로 알려진 Pt black으로 고정용 하고 산소극 촉매들을 Pt black, PtIr, PtIrOx, PtRu, PtRuOx 및 PtRuIr로 바뀌며 URFC 성능을 비교 평가하였다. 셀 및 주입되는 증류수 온도는 60°C로 고정하였으며 촉매량도 4.0mg/cm²로 동일하게 유지하였다. Fig.3에서와 같이 연료전지 모드에서는 Pt black이 가장 우수한 성능을 보였으며 Pt에 Ir 혹은 Ru과 같은 다른 귀금속이 첨가되면 오히려 연료전지 성능이 감소하였다. 그 중 Ir을 첨가하였

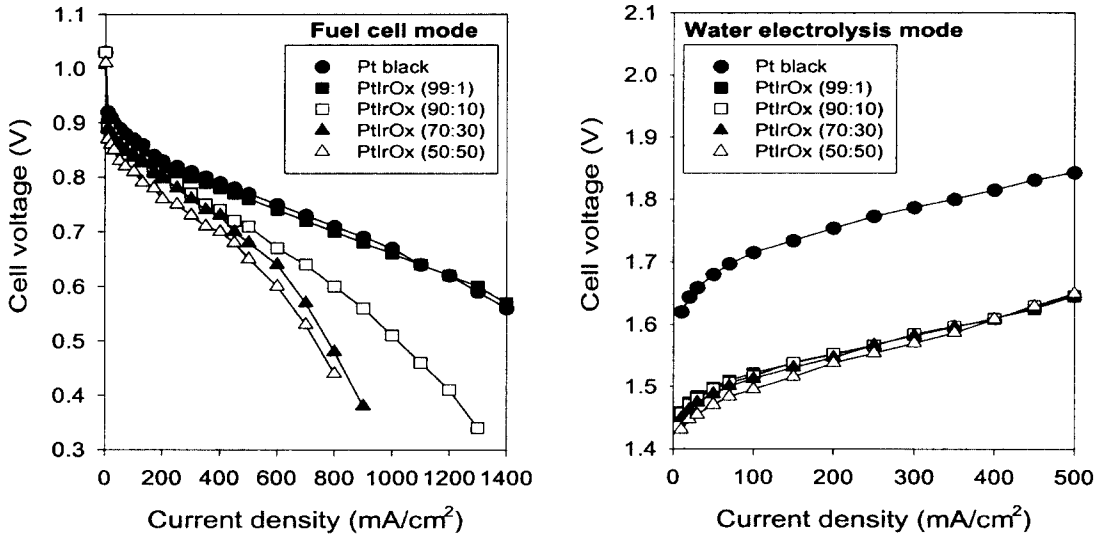


Fig. 5. Effect of catalyst composition of PtIrOx on PEM URFC performance. Hydrogen electrode : 4.0mg/cm² Pt black. Oxygen electrode : 4.0mg/cm² Pt black or PtIrOx. Cell temperature : 60°C.

을 경우에 가장 적은 성능 감소를 보였지만, IrOx가 첨가된 PtIrOx는 가장 심각한 성능 저하를 보였다. PtRuIr 삼성분계 촉매는 Chen 등⁹⁾의 combinatorial 연구결과와 달리 PtRu과 거의 유사한 성능을 보이며 상대적으로 낮은 연료전지 효율을 보였다. 전기분해 모드에서는 연료전지 모

드와 반대로 오히려 Pt black이 가장 낮은 물 전기분해 성능을 보였다. Pt에 Ir 혹은 Ru이 첨가됨에 따라서 현저한 성능 향상을 보였다. 특히, Ir 계열이 화학적 상태에 상관없이 가장 우수한 물 전기 분해 성능을 보였다. Ru 계열의 PtRu전극은 비교적 우수한 전기 분해 성능에도 불구하고 상

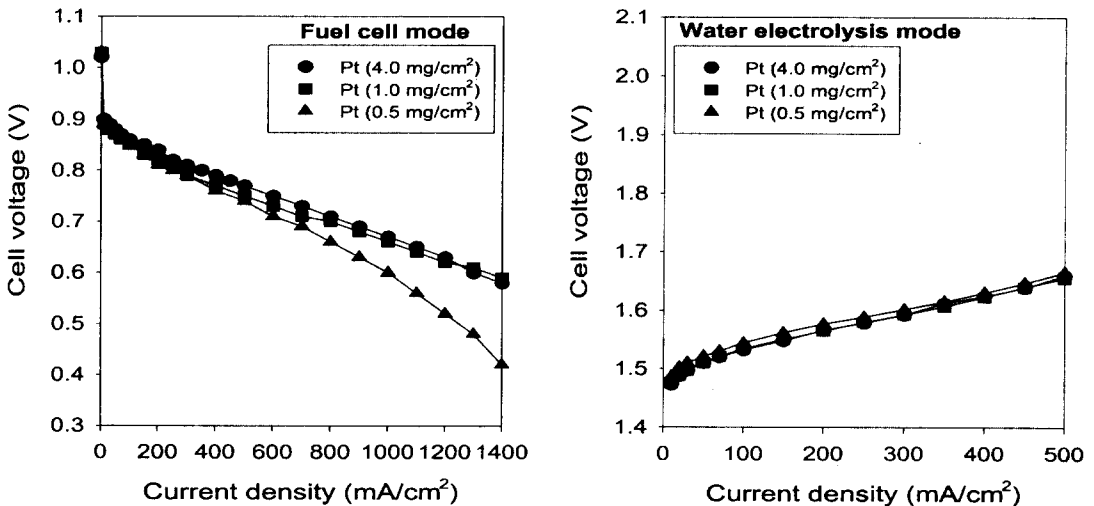


Fig. 6. Effect of catalyst content of Pt black for hydrogen electrode on PEM URFC performance. Hydrogen electrode : Pt black. Oxygen electrode : 4.0mg/cm² PtIr(99:1). Cell temperature : 60°C.

Table 2 Energy conversion efficiency of fuel cell, water electrolysis and round-trip at 200 and 500 mA/cm² for PtIrOx and PtIr electrocatalysts

Electrocatalyst	Current density (mA/cm ²)	IrOx, Ir content (wt.%)	ϵ_{FC} (%)	ϵ_{WE} (%)	ϵ_{RT} (%)
PtIrOx	200	0	56	85	48
		1	55	95	52
		10	54	95	51
		30	54	96	52
		50	51	96	49
	500	0	52	81	42
		1	51	90	46
		10	48	90	43
		30	46	90	41
		50	44	90	40
PtIr	200	0	56	85	48
		1	56	95	53
		10	55	96	53
		50	55	96	53
		0	52	81	42
	500	1	52	90	47
		10	50	91	46
		50	50	91	46

$$\epsilon_{WE} = \Delta H / (nFE_{WE}), \quad FC = (nFE_{FC}) / \Delta H$$

$$\epsilon_{RT} = \epsilon_{WE} \cdot \epsilon_{FC} = E_{FC} / E_{WE}$$

대적으로 낮은 안정성으로 인하여 장시간의 전기 분해 과정에서 심각한 성능저하를 초래하였다. PtRuIr 삼성분계 촉매는 기존 문헌[9]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 Table1에서와 같이 연료전지, 수전해 및 이들을 포괄한 round-trip(전기->수소->전기) 효율을 계산했을 때 PtIr 산소전극 시스템이 가장 우수한 변환효율을 보였으며 200 및 500 mA/cm²의 전류밀도에서 round-trip 효율은 각각 53, 46%에 달했다.

Figs. 4와 Fig. 5에서는 가장 우수한 산소극 촉

매로 선정된 PtIr계열 촉매를 보다 최적화하기 위하여 Pt과 Ir 및 IrOx의 비를 변화시키며 URFC 성능의 경향을 확인하였다. 수소극 촉매로는 Pt black을 사용하였으며 산소극 촉매로서 Pt black에 각각 Ir과 IrOx 첨가량을 1~50 wt.%까지 증가시키며 연료전지 및 수전해 성능을 고찰하였다. PtIr 촉매들의 경우에는 연료전지 성능이 Ir첨가 비율이 증가할수록 매우 미미한 감소를 보이지만 반면에 수전해 모드에서는 단지 1wt.%만의 Ir이 첨가되더라도 매우 급격한 성능의 향상이 관찰되었으며 더 이상의 Ir첨가는 성능에 큰 영향을 주지 않았다. PtIrOx 촉매들의 경우에는 IrOx 함량이 증가할수록 매우 심각한 연료전지 성능 감소가 관찰되었지만 수전해의 경우에는 PtIr촉매들

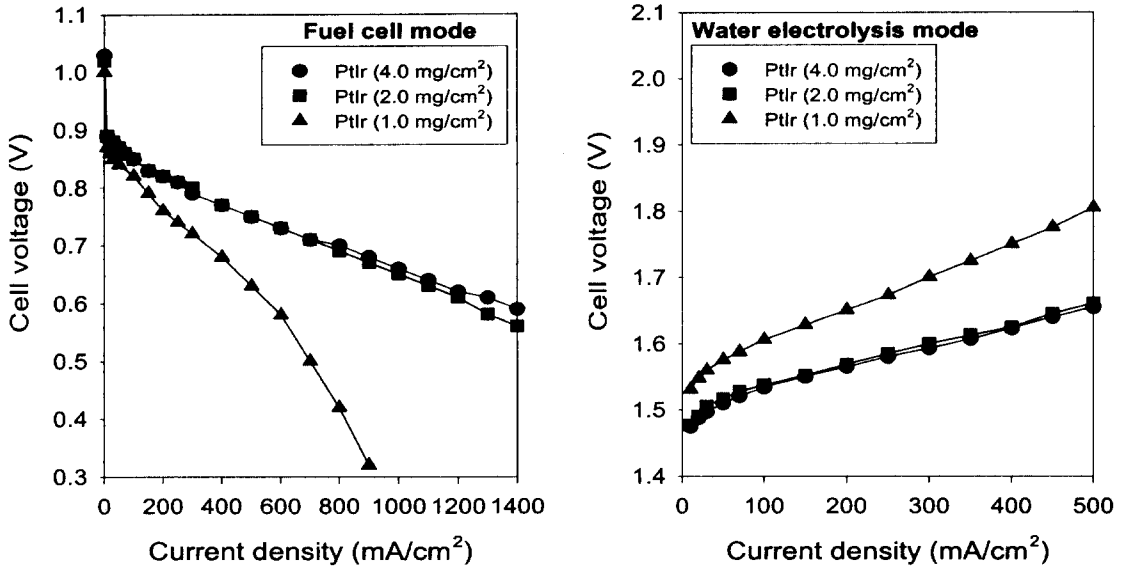


Fig. 7. Effect of catalyst content of PtIr(99:1) for oxygen electrode on PEM URFC performance. Hydrogen electrode : 1.0mg/cm² Pt black. Oxygen electrode : PtIr(99:1). Cell temperature : 60°C.

과 동일하게 단지 1wt.%만의 IrO_x첨가만으로도 매우 뚜렷한 수전해 성능향상이 관찰되었다. 특히, IrO_x촉매의 경우에는 매우 낮은 비표면적을 지니고 있음에도 수전해 성능에 큰 영향을 주는 점이 매우 특기할만 하였으며 제법의 향상으로 높은 비표면적의 IrO_x 제조시에는 보다 뛰어난 수전해 성능 향상이 기대되었다. Table 2에서는 이상의 결과를 바탕으로 PtIr 및 PtIrO_x계 촉매들의 에너지 변환 효율을 정리하였으며 1wt.%의 Ir 이 포함된 PtIr(99:1)촉매가 가장 효과적인 산소극 촉매임을 알 수 있었다.

PEM URFC용 촉매의 경우에는 일반적으로 연료전지에 비하여 높은 담지량의 촉매를 사용하고 있다[1]. 그 이유로는 전기분해 모드에서 산소극에서의 심각한 산화분위기로 인하여 카본과 같은 촉매 담체의 사용이 불가능하기 때문이다¹⁰⁾.

Figs. 6과 7에서는 촉매량 영향을 고찰하기 위하여 수소극의 Pt black 및 산소극의 PtIr(99:1) 촉매의 담지량을 달리하며 URFC성능을 확인하였다. 우선 산소극 촉매를 4.0mg/cm² PtIr(99:1)로 고정하고 수소극 촉매인 Pt black의 담지량을 4.0

에서 0.5mg/cm²까지 줄여가며 그 영향을 확인하였으며 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 연료전지 모드에서는 1.0mg/cm²까지는 거의 영향이 없었으나 0.5mg/cm²까지 담지량을 줄였을 경우에는 성능의 감소가 관찰되었다. 하지만 전기분해 모드에서는 0.5mg/cm²까지의 담지량까지 거의 성능의 변화가 관찰되지 않았다.

이 결과를 바탕으로 수소극 촉매로는 1.0mg/cm²의 담지량을 지닌 Pt black으로 고정하고 산소극 촉매인 PtIr(99:1)의 담지량을 4.0에서 1.0mg/cm²까지 줄이며 그 영향을 확인하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 연료전지와 수전해 모드 모두에서 2.0mg/cm²까지 담지량을 줄이는 것이 가능하였으며 그 이상 담지량이 줄게 되면 성능 저하가 뚜렷하였다. 이상의 결과를 바탕으로 본 연구에서 개발된 URFC 단위전극 시스템의 촉매로는 수소극으로는 1.0 mg/cm²의 Pt black이, 산소극으로는 2.0 mg/cm²의 PtIr(99:1)이 최적임이 확인되었다.

4. 결론

PEM URFC 단위전극 시스템에서 수행된 최적 산소전극 개발을 위한 여러 귀금속계 촉매들의 screening 과정에서, 연료전지 모드에서는 백금전극에 다른 금속이 첨가됨에 따라서 성능이 감소되는 경향을 보이며 Pt black > PtIr > PtRuOx > PtRu ~ PtRuIr > PtIrOx 순의 성능을 보인 반면에, 수전해 모드에서는 백금전극에 Ir 혹은 IrOx가 첨가됨에 따라서 수전해 성능이 월등히 향상되는 경향을 보이며 PtIr ~ PtIrOx > PtRu > PtRuIr > PtRuOx ~ Pt black 순의 성능을 보였다. 결과적으로 PtIr계 촉매가 가장 효과적인 PEM URFC 시스템의 산소전극용 촉매임을 알 수 있었다. 또한, PtIr 및 PtIrOx 촉매는 단지 1wt.%만의 Ir 혹은 IrOx의 첨가만으로도 수전해 성능이 뚜렷하게 향상되었으며, 전체적으로 PtIr(99:1) 촉매로 구성되는 산소전극이 가장 우수한 효율을 보였다. 또한 촉매 담지량의 최적화를 통하여 수소 전극용 Pt black은 1mg/cm²까지 산소전극용 PtIr(99:1)은 2mg/cm²까지 성능의 저하 없이 담지량 감소가 가능하였다.

참 고 문 헌

- 1) F. Mitlitsky, B. Myers and A.H. Weisberg : Energy & Fuels, Vol. 12, 1998, p. 56
- 2) W. Smith : J. Power Sources, Vol. 86, 2000, p. 74
- 3) www.protonenergy.com
- 4) K. Ledjeff, F. Mahlendorf, V. Peinecke and A. Heinzl : Electrochim. Acta, Vol. 40, 1995, p. 315
- 5) H.P. Dhar : J. Appl. Electrochem, Vol. 23, 1993, p. 32
- 6) T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto and H. Takenaka : J. Electrochem. Soc., Vol. 147, 2000, p. 2018
- 7) T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto and H. Takenaka : J. Appl. Electrochem, Vol. 31, 2001, p. 1179
- 8) T. Ioroi, K. Yasuda, Z. Siroma, N. Fujiwara and Y. Miyazaki : J. Power Sources, Vol. 112, 2002, p. 583
- 9) G. Chen, D.A. Delafuente, S. Sarangapani and T.E. Mallouk : Catal. Today, Vol. 67, 2001, p. 341
- 10) G. Chen, S.R. Bare and T.E. Mallouk : J. Electrochem. Soc., Vol. 149, 2002, A1092
- 11) S. Zhigang, Y. Baolian and H. Ming : J. Power Sources, Vol. 79, 1999, p. 82
- 12) G.G. Park, J.H. Jung, D.H. Jung, D.R. Shin and C.S. Kim : Proceedings of 2000 Fuel Cell Seminar Portland, OR., Vol. 30, Oct.-2 Nov. 2000, p. 167