고분자전해질 수전해용 MEA의 촉매침투도에 따른 성능변화

*김 홍열[1], 이 지정[2], 이 재영[2], **이 홍기[2]

Performance Change according to the Catalyst Intrusion Rate in the MEA for the PEM Water Electrolysis

*Hongyoul Kim[1], Jijung Lee[2], Jaeyoung Lee[2], **Hongki lee[2]

1. (주)웨스피, 전북 완주군 삼례읍 우석대학교, 565-701

2. 우석대학교 수소연료전지 지역혁신센터, 전북 완주군 삼례읍, 565-701

Abstract : The performances of proton exchange membrane (PEM) water electrolysis depend on many factors such as materials, geometries, fabrication methods, operating conditions, and so forth. The fabrication method is concerned, membrane electrode assemblies (MEA) are a most important part to show different performances by different fabrication methods. The performance change of PEM water electrolysis was experimentally measured according to the fabrication differences of the anode electrodes. One point of view is the catalyst intrusion rate to the anode gas diffusion layer (GDL), and the other point of view is the catalyst loading distribution in depth of the anode GDL. Results show that the performances of MEA with deep intrusion of the catalysts are better in the range of low current densities but worse at higher current densities. The catalyst loading distribution does not affect significantly to the performance of PEM water electrolyser.

Key words : PEM(고분자전해질), Electrolysis(전기분해), MEA(막전극접합체), Catalyst(촉매), Water(물), Hydrogen(수소), Oxygen(산소)

1. 서 론

수소는 미래의 에너지 저장매체로써 매우 중요한 역할을 담당할 것으로 여겨진다.[1,2] 무한한 에너지원과 무공해의 지속발전 가능한 재생에너지의 사용에는 에너지 저장의 문제가 부각될 것이며 현재 수소가 그 대안으로 자리 잡고 있다. 수소는 기존의 화석연료가 사용되는 모든 부분에 있어서 유해물질의 배출 없이 연료로서의 대체가 가능한 매우 가치 있는 물질로 평가되고 있다.[3,4] 재생에너지의 수소에너지로서의 전환은 여러 가지 방식이 연구되고 있으며 그 중 중요한 방법으로 물의 전기분해가 한 분야를 차지한다. 특히 고분자전해질 수전해방식은 기존의 알칼라인 수전해방식에 비해 높은 전류밀도로 수소를 생산할 수 있으며, 에너지 효율과 수소의 순도가 높고 전해질의 관리가 불필요하며 압축기의 사용 없이 고압의 수소를 생산 할 수 있는 등 여러 가지 장점이 있어 매우 유망한 기술로 여겨진다. 또한 고분자전해질 연료전지와 기술의 내용상 흡사한 점이 많아 동시에 발전될 가능성이 커 보인다. 그러나 고분자전해질 연료전지와는 달리 현재 고분자전해질 수전해는 다양한 연구가 수행되지 못하고 있다. 1990년대 초반 Millet et al. 에 의한 연구[5]등이 시작되었으나 본격적인 연구는 세계

1) E-mail : hykim@fuelcellengineering.com
Tel : (02)2068-1282 Fax : (02)2068-1292
2) E-mail : hongkil@woosuk.ac.kr
Tel : (063)290-1444 Fax : (063)291-6779

적인 에너지 상황이 에너지 저장매체로서의 수소 생산에 대한 개발을 중요하게 여기기 시작한 2000년대에 들어서야 비로소 활기를 띠게 되었다.[6] 따라서 2000년대 말인 현재까지도 연구가 다양하게 이루어지지 않아 수소생산의 중요성으로 볼 때 시급히 연구해야할 과제로 생각된다. 앞서 언급 했듯이 고분자전해질 수전해는 고분자전해질 연료전지와 기술의 내용이 흡사하여 고분자전해질 연료전지에서 연구된 많은 결과들이 직접 혹은 간접적으로 도움을 주고 있다. 연구개발의 방향 및 중요도에 있어서도 그 맥락이 비슷한데 우선 전기화학반응이 일어나는 MEA의 최적화가 매우 중요하며, 장치의 가격에 큰 영향을 미치는 Bipolar Plate의 개발, 그리고 시스템 최적화를 위한 BOP의 개발 등, 여러 면에서 동일한 것을 보여주고 있다. 두 기술의 가장 큰 차이점은 산소극에 있다. 전기화학의 이론에서 쉽게 추론 되듯이 수전해는 연료전지에 비해 높은 전위를 갖기 때문에 산소극이 매우 높은 산화 분위기를 갖는다. 이에 따라 산소극에는 연료전지와는 다르게 탄소재를 사용할 수 없으며 따라서 촉매로서 Pt Black, Ir Black, Iridium Oxide, 등이 사용되고 GDL 및 Bipolar Plate로 티타늄이 주로 사용된다. MEA 내에서의 전기화학적인 반응은 서로 역방향이므로 여러 가지 미세한 조절이 필요하게 되는데 특히 수전해 시의 물의 공급과 연료전지에서의 물의 제거가 대표적이다. 수전해에 있어서 GDL은 물이 잘 공급되도록 비교적 친수성인 표면 성질이 필요하며 이는 촉매층에 까지 유효한 내용으로서 연료전지와의 차이점이 있을 것으로 생각 된다. 이러한 상황에 비추어 본 연구에서는 고분자전해질 수전해에 있어서 핵심부품인 MEA의 제작에 관련된 연구를 수행하였으며 특히 물의 공급과 산소의 제거가 중요한 촉매층의 분포에 대하여 연구하였다.

2. 실 험

2.1 실험의 개요

1) 고분자전해질 수전해용 MEA의 제조에 있어서 전극촉매의 코팅조건에 따라 수전해의 성능이 어떻게 변화하는가를 측정하고자 한다. GDL에 촉매잉크를 스프레이 방식으로 코팅할 때 GDL의 온도에 따라 촉매잉크의 침투깊이가 달라진다. GDL의 온도가 solvent의 비점 근처 혹은 그 이상이면 대부분의 solvent는 GDL 표면에서 기화하여 촉매잉크의 고형부분은 침투깊이가 매우 작게 될 것이며 반대로 GDL의 온도가 낮으면 solvent는 깊이 침투하게 되어 이때 동반하여 침투한 촉매잉크의 고형부분은 건조 후에도 그곳에 남게 된다. 즉 코팅 시 GDL의 온도를 조절하여 촉매의 침투도를 변화시키고 그 결과 수전해의 성능이 어떻게 변화하는가를 측정하고자 한다.

2) 촉매의 침투도를 상중하 3개로 구분하고 이 중 상중 2개의 침투도에서는 침투깊이에 따라 촉매의 로딩양을 다르게 분배하여 촉매의 위치가 성능과 어떤 관계를 보이는지를 측정하고자 한다. 이를 도식적으로 그림1에 표시하였다.

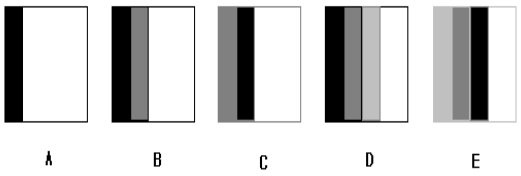

Fig. 1 Schematic cross-sectional view of GDL with different catalyst intrusion rate and loading distribution

2.2 전극 및 수전해 셀의 제작

1) 실험전극은 anode에 대해서만 적용하였고 cathode는 동일한 전극을 제작하여 사용하였다. Anode GDL은 0.3 mm 두께의 티타늄 화이버 소결판을 사용하였고 촉매잉크는 백금-이리듐 9:1의 비율과 촉매-나피온 9:1의 무게비를 물과 IPA에 섞어 사용하였다. 표1은 anode의 촉매 로딩양을 위치별로 나타낸 것으로서 샘플A는 GDL의 표면온도를 100℃로 유지하고 촉매량이 2.0 mg/cm^{2}가 될 때까지 스프레이를 하였고 샘플B는 GDL의 표면온도를 75℃로 유지하고 촉매량이 0.5 mg/cm^{2}에 도달하게 한 후 GDL의 표면온도를 100℃로 올리고 촉매량 1.5 mg/cm^{2}를 그 위에 로딩 하였다.

샘플C는 B와 반대의 과정으로 로딩하였다. 샘플 D는 GDL의 표면온도를 50℃로 유지하고 촉매량이 0.5 mg/cm^{2}에 도달하게 한 후 75℃로 온도를 올리고 촉매량 0.5 mg/cm^{2}를 그 위에 로딩 한 후 다시 100℃로 올리고 촉매량 1.0 mg/cm^{2}를 그 위에 로딩 하였으며 샘플E는 D와 반대의 과정으로 로딩하였다. Cathode 전극은 0.19 mm 두께의 카본페이퍼 위에 20 wt% Pt/C를 Pt 0.4 mg/cm^{2}가 될 때까지 Pt/C:Nafion 2:1의 비율을 가진 잉크를 사용하여 코팅하였다. 이 전극들은 100℃에서 1시간동안 건조한 후 130℃에서 30분간 소결하여 MEA 제작에 사용 하였다.

Table 1 Catalyst loading distribution

	촉매량 (mg/cm^2) 침투위치:표면	촉매량 (mg/cm2) 침투위치:중간	촉매량 (mg/cm2) 침투위치:깊음
A	2.0		
B	1.5	0.5	
C	0.5	1.5	
D	1.0	0.5	0.5
E	0.5	0.5	1.0

2) 제작된 전극을 2*2 cm (active area 4 cm2)로 커팅한 후 Nafion 115 membrane을 사이에 두고 130℃에서 2분간 100 기압의 압력으로 압착하여 MEA를 제작 하였다. 제작된 MEA를 티타늄 메쉬를 포함한 단전지 셀에 조립하여 테스트 하였다.

2.3 수전해 셀의 테스트

수전해 셀의 테스트를 위하여 사진1과같이 물 공급부와 전력 공급장치를 연결하고 일정전류(constant current)하에서 전압을 측정하였다. 전압의 측정은 전류를 원하는 수준으로 조절하고 전압이 안정된 후 기록하였다. 테스트는 상온(25℃) 상압(1 bar_a)에서 수행하였고 물, 산소, 수소는 외부의 도움 없이 자체 대류에 의하여 순환되게 하였다.

Picture. 1 Performance test of PEM water electrolysis cells

3. 결과 및 고찰

3.1 전압-전류 곡선

그림1과 표1에서 기술한 5가지의 샘플에 대한 V-I 곡선을 그림2에 나타내었다. 100mA/cm^2 이하의 비교적 낮은 전류밀도에서는 촉매의 침투도가 높은 샘플들이 좋은 성능을 보여주었다. 그러나 전류밀도가 200mA/cm^2 전후를 넘어가면서 촉매의 침투도가 가장 낮은 샘플(A)이 우수한 성능을 보이기 시작하여 전류밀도가 높아질수록 그 차이가 커졌다. 이러한 결과로 볼 때 침투도가 높은 샘플은 촉매가 GDL의 수직방향으로 비교적 넓은 영역에 걸쳐 분포함으로써 전극의 표면적이 커지는 효과가 있는 것으로 보이며 이에 따라 reaction rate가 높아져 activation에 의한 과전압이 줄어들고 낮은 셀전압을 나타낸 것으로 보인다. 그러나 전류밀도가 높아지면서 물과 산소의 이동이 중요해지는 영역에서는 GDL의 수직방향이 물질의 이동방향과 동일하므로 촉매의 침투도가 커질수록 물질이동을 방해하는 현상을 예상할 수가 있다. 따라서 물질이동의 통로를 가장 크게 확보하고 있는 샘플A의 성능이 전류밀도가 커질수록 상대적으로 우수한 결과를 보인 것으로 생각된다

촉매의 로딩 분포에 관한 결과는 뚜렷한 차이가 보이지 않는데 이는 앞서 설명한 촉매침투도의 영향이 상대적으로 매우 커 로딩분포의 영향을 가리지 않았는가 보인다. 차후의 더욱 정교한 실험이 필요한 것으로 보인다.

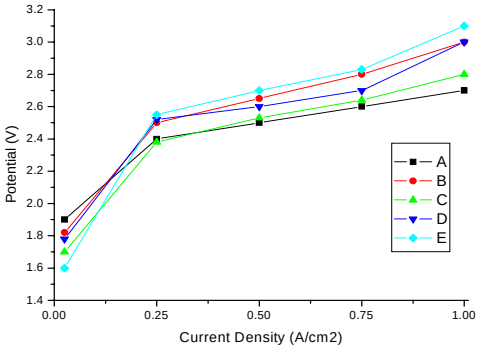

Fig. 2 Current-Voltage performances of PEM water electrolysis cells with different catalyst intrusion rate and loading distribution to anode GDL

3.2 촉매 침투도에 따른 성능변화

상기 전압-전류 곡선을 촉매 침투도에 따라 각각의 전류밀도에서 다시 정리해 보면 그림3과 같이 된다.

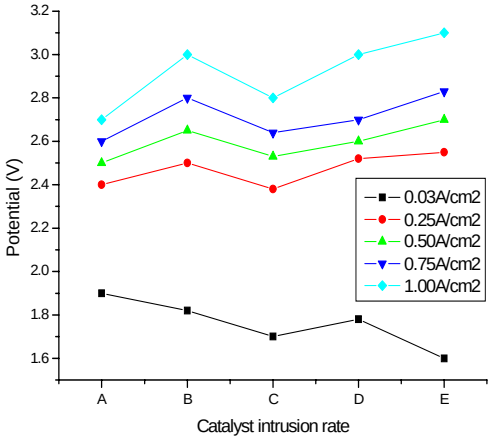

Fig. 3 Voltage change according to catalyst intrusion rate and loading distribution of PEM water electrolysis cells at respective current density

전체적인 변화는 앞서 설명한 부분과 같으나 샘플C의 경우와 같이 일관되지 못한 경우도 보인다. 샘플C의 촉매 침투도 및 로딩 분포는 다섯 유형의 샘플 중 가장 중립적인 상황으로서 반응활성화 과전압과 물질전달 과전압 사이의 적절한 상태를 유지하고 있는 것으로 보인다.

4. 결 론

고분자전해질 수전해 장치에서 anode 전극의 촉매침투도가 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 촉매의 침투도에 따라 보여주는 수전해의 성능곡선은 전류밀도를 기준으로 두 영역으로 나누어짐을 보여 준다. 비교적 낮은 전류밀도의 영역에서는 촉매의 침투도가 큰 anode에서 우수한 성능을 보여 주었으며 높은 전류밀도 영역으로 이동할수록 촉매의 침투도가 작은 anode에서 우수한 성능을 보여주었다. 이러한 메커니즘은 전자의 경우 reaction control 영역으로 후자의 경우 diffusion control 영역으로 간주될 수 있을 것이다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 지역혁신센터 사업의 지원으로 수행되었습니다. 또한 2009학년도 우석대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

References

[1] J.M. Ogden, 2002, "Hydrogen: the fuel of the future?" Physics Today, Vol. 55, pp. 69-75.

[2] K. Adamson, 2004, "Hydrogen from renewable resources - the hundred year commitment" Energy Policy, Vol. 32, pp. 1231-1242.

[3] T.N. Veziroglu, 1998, "Dawn of the hydrogen age" International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 23, pp. 1077-1078.

[4] V.A. Goltsov, T.N. Veziroglu, 2001, " From hydrogen economy to hydrogen civilization" International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 26, pp. 909-915.

[5] P. Millet, T. Alleau, R. Durand, 1993, "Characterisation of membrane-electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis" J of Applied Electrochemistry, Vol. 23, pp. 322-331.

[6] P. Millet, R. Ngameni, S.A. Grigoriev, N. Mbemba, F. Brisset, A. Ranjbari, C. Etievant, 2009, "PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development" International Journal of Hydrogen Energy, in press.