

Ti Mesh처리 촉매전극/SPE 가 전기분해에 미치는 영향

김연순, 박기배, 명광식, 심규성, 한상도
한국에너지기술연구소

Effect of Catalyst plated Titanium-mesh Electrodes in Water Electrolysis using Solid Polymer Electrolyte

Yeon - Soon Kim, Kee-Bae Park, Kwang-Shick Myoung,
Kyu-Sung Sim , Sang-Do Han

KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH

1.서론

수소는 2차 에너지원으로 그 자원이 풍부하며 청정에너지원으로 지구 환경문제를 해결할 수 있는 에너지로 주목을 받고 있다. 현재 무공해 수소를 제조하는 방법으로는 물을 전기 분해하는 방법 이외에 태양에너지 이용법, 바이오기술, 화학순환기술, 화석연료분해법 등이 보고되고 있으며 모두 기초연구 단계에 있다. 이 중에서 전기분해에 의한 수소의 제조기술은 경제성 및 효율향상을 위해 가장 많이 연구되고 있고 이미 우주선, 잠수함 등 특수용도로는 실용화되고 있는 기술이다.

전기분해에 의한 수소제조기술은 크게 2가지, 알칼리 전해질(KOH)에 의한 방법과 고체고분자 전해질에 의한 방법이 있다. 전자의 방법에서는 전해효율이 70~80% 정도이며 많이 실용화 되어 있지만 강알칼리 전해액 사용으로 장치부식 등의 단점을 내포하고 있다. 반면에 후자의 방법은 고체고분자물질(Nafion)을 전해질로 사용하므로 부식문제 등을 해결할 수 있다. 또한 촉매전극의 적절한 선택 및 촉매전극 부착방법의 개선 그리고 전해전압 최소화에 따른 전류밀도 최대화 등의 전기분해 시스템 요소기술 개발을 통하여 장치단순화, 대용량화 및 전해효율을 90% 정도로 향상 시킬수 있는 것으로 알려져 있다. 현재 상용화된 기술로는 촉매전극의 필름을 만들어 고분자막에 부착하여 사용하는 것이 있으며, 고분자막에 촉매전극을 도금하거나 Ti분말에 촉매전극을 부착하여 압착시키거나 Ti mesh 에 촉매전극을 부착시켜 사용하는 방법 등이 연구되고 있다.⁽¹⁻⁵⁾

본 연구에서는 Ti mesh에 촉매전극을 부착하는 방법으로 제조한 전해 cell stack을 사용하여 전해온도 및 촉매전극 종류에 따른 전류밀도 변화를 조사하였다.

2.실험방법

2.1 촉매전극제조 및 cell stack

촉매전극은 백금, 이리듐, 그리고 루테튬, 금속염을 Nafion용액에 용해시킨것에 impregnation, drying, 및 weighing을 반복하여 제조하였으며 <Table 1> 제조된 촉매금속 Ti mesh(가로 및 세로 각각 5cm)를 anode와 cathode로 조합하여 cell stack을 구성하였다. 전해 cell의 급전체는 Ti 판으로 제작하였으며 그 크기는 120(L) × 120(W) × 15(T) mm이며, 중앙부 25cm² 단면에는 물과 발생하는 기체의 통로는 폭, 간격 1mm, 깊이가 2mm인 일자형의 pattern으로 만들어져있다. 고체고분자 전해질로는 Dupont Co.에서 제작한 Nafion(perfluoresulfonic acid polymer) 117을 사용 하였다

2.2 전해 실험장치

전해실험에 사용된 장치의 개략도는 [그림1]에 도시하였다. 순수 공급장치의 prefilter와 RO cartridge를 거친 물은 일단 저장탱크에 저장되며, deionizer를 거쳐 이온이 제거된 순수는 산소발생촉과 수소발생기촉 기액분리기에 공급된다. 전해 cell에 공급되는 전원은 최대 20V, 200A의 용량을 갖는 직류전원 공급장치를 통하여 공급된다.

2.3 실험방법

제조된 촉매전극을 중심으로 먼저 단일 cell에서 실험을 한후, 우수한 전해특성을 보인 촉매전극재료를 복극식 제작에 이용하였다. 촉매물질로는 Pt, Ir, Ru 귀금속을 양극과 음극으로 조합하여 구성된 cell stack을 [그림 1]의 전해 실험 장치에 설치하였다. 전해 cell 양극의 급전체를 통하여 전극에 물을 순환시키면서 가열기의 온도조절기로 전해온도를 유지하였다. 전해cell의 급전체에 전원을 연결하여 전압의 변동에 따른 전류값의 변화를 측정하였다. Ti Mesh에 부착된 촉매량은 microbalance 로 측정하였으며 조성비는 SEM-EDAX로 분석하였다. Ti mesh표면에 부착된 촉매의 균일성은 SEM 사진으로 확인하였으며 [그림2] 제조된 수소는 gas chromatography 로 분석하였으며 순도는 99.9%로 나타났다.

3.결과 및 토의

3.1 촉매전극의 종류에 따른 변화

물의 전기분해반응을 최대한 활성화시키기 위해서는 적절한 촉매전극 재료를 선택할 경우 그 효과를 얻을 수 있다. 일반적으로 cathode 촉매전극으로는 주로 백금이 사용되며, 산소가 발생하는 anode에서는 높은 비가역과정으로 over potential이 크므로 가역적인 산소촉매로 Ir 등이 포함된 귀금속 촉에서 큰 촉매 효과를 보이는 것으로 알려져 있다.⁽⁴⁵⁾

< Table 1>에 수록한 제조촉매전극을 사용하여 전해온도 80°C에서 전압변동에 따른 전류밀도 변화를 측정한 결과 anode촉매전극이 Pt-Ir-Ru, Pt-Ir, Ir, Pt,

의 순서로 전류밀도 크기가 작아지는 경향을 보여 주었다.

3.2 전해온도에 따른 변화

[그림3] 은 본연구에서 가장 양호하게 나타난 촉매전극(Table 1의 No.4)을 사용하여 여러 전해온도(30-80°C)에서 셀전압에 따른 전류밀도의 변화를 도시한 것이다. [그림3] 에서 보는 바와같이 전해온도가 증가하면 전류밀도는 동일한 셀전압에서 증가하는 경향을 보여준다. 이것은 전기분해의 열역학에서 전해셀의 온도가 올라갈수록 이론적일 최저 전기에너지가 높은 온도에서는 낮아지기 때문이다 (6).

3.3 cell 구성에 따른 효과

촉매전극의 전해면적이 증가되면 전류밀도는 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 실험에서는 촉매전극을 직렬로 2쌍을 연결하여 전해면적을 2배(50 cm²)로 증가시켜 전류밀도를 측정하였으나 전해면적 증가에 따른 전류밀도는 약간 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 system 구성의 문제에 기인되는 것으로 사료되며 좀더 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4.결론

cathode 촉매전극을 Pt로 할 경우 전류밀도는 Pt-Ir-Ru > Pt-Ir > Ir > Pt의 순으로 나타났으며 cathode로는 Pt(1.48g/cm²), Anode촉매전극으로는 Pt-Ir-Ru (1:1:0.5) 2.6g/cm², 공급전압 2.5V, 수온80°C, 전류밀도 약 1.1A/cm², 수소는 800cc/min로 생산 되었다.

전해시험온도는 본 실험의 전해온도구간(30-80°C)에서 온도가 증가할수록 전류밀도는 증가하였다.

Ti Mesh를 이용한 본 연구결과는 상용화 전해조 성능과 비교하면 떨어지고 있으나, 촉매부착방법개선이나 cell 촉매 및 전극등 재료의 가공조립기술의 발전을 통하여 이에 접근할 수 있으리라 판단된다.

Table 1. Compositions of electrocatalysis

전해 cell	Cathode	Anode
No. 1	Pt 1.48mg/cm ²	Pt 2.16mg/cm ²
No. 2.	"	Ir 2.45mg/cm ²
No. 3	"	Pt-Ir(1:1)2.28mg/cm ²
No. 4	"	PtIrRu(1:1:0.5)2.6mg/cm ²

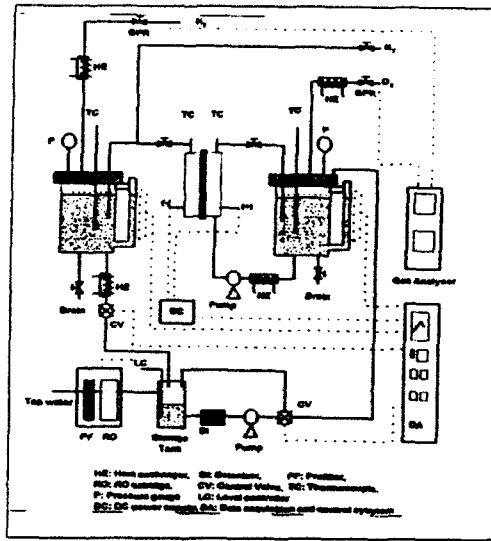


Fig.1 System configuration of water

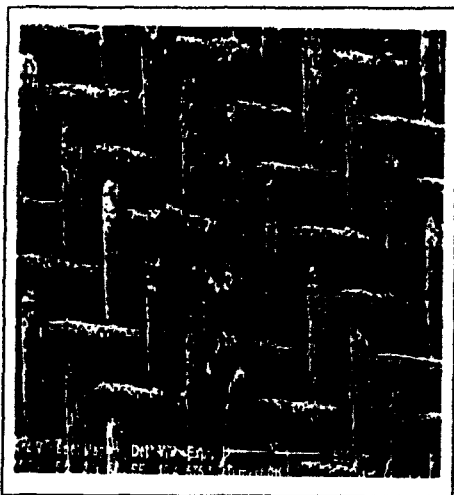


Fig.2 SEM photo catalyst doped titanium mesh electrode

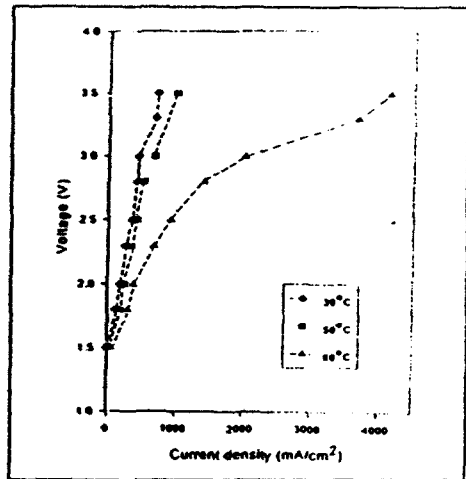


Fig.3 Water temperature dependency of current density

〈참고문헌〉

1. 한상도 외, “고체전해법 이용 수소생산장치 및 요소기술 개발연구”, 에너지연보
고서, 1997
2. Proceedings of international hydrogen and clean symposium '95, Japan,
1975
3. H. Takenaka, E. Torikai, Y. Kawami and N. Wakabayashi, Int. J. Hydrogen
Energy, 7, 5, pp.397-403, 1982.
4. M. H. Miles, E. A. klaus, B.p. Gunn, J.R. Locker, W. E. Serafin, and S.
Srinivasan, Electrochim. Acta., 23, 521, 1978.
5. D.N. Buckley and L.D. Burke, J, Chem. Soc. Faraday Trans, 1, 72, part 2,
2431, 1977.
6. R.L. Leroy, C.T. Bowen. and. D.J. Leroy, J. Electrochem. Soc., 127, 1954,
1980