

KIER 실험용 SPE 수전해장치의 실험결과 및 고찰

김정덕, 심규성, 명광식, 김종원
한국에너지기술연구원

Experimental Study on the SPE Water Electrolysis in KIER

Jung-Duk Kim, Kyu-Sung Sim, Kwang-Shik Myoung, and Jong-Won Kim
Korea Institute of Energy Research

1. 서론

SPE(solid polymer electrolyte) 수전해법은 고체고분자 전해질 막(membrane)을 전해질로 사용하는 방법으로서 이 전해질 막은 알칼리 수전해에서의 KOH 전해질과 격리막을 합쳐놓은 것과 같은 역할을 수행한다. SPE 수전해는 양극(anode)에서 촉매 전극에 의해 물로부터 산소기체(O₂)와 수소이온(H⁺)이 발생되며 수소이온(H⁺)은 다량의 물(H₂O)분자와 함께 고체고분자 전해질 막을 통하여 음극으로 이동하여 외부회로를 통해 도달한 전자(e⁻)와 음극(cathode)에서 만나 수소기체(H₂)를 발생시키는 방법이다. 전극반응 메카니즘은 [anode: 2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ || cathode: 4H⁺ + 4e⁻ → 2H₂]으로 표현되며 SPE 막(membrane)은 그 양쪽 면에 주로 귀금속계통으로서 양극/음극의 역할을 수행하는 촉매금속의 얇은 막(film)이 부착되는데 양전극 물질로는 이리듐(Ir) 계통이, 음전극 물질로는 백금(Pt) 계통이 SPE 수전해 Cell 전극물질에 적합한 재료로 많이 보고되고 있고¹⁾ 고체고분자 전해질 막 재료로는 미국 DuPont사에서 개발한 Nafion(과불소화술폰산 고분자: perfluorosulfonic acid polymer)²⁾이 널리 사용되고 있다. SPE 수전해법에서는 전해질 막에 촉매전극을 부착 또는 접착시키는 방법이 대단히 중요하며 대표적인 방법으로 본 연구에서 사용중인 열 압착법(hot pressing)을 들 수 있는데 이 외에도 화학적 환원법(chemical deposition) 등이 있으나 cell제작의 간편성 등 여러가지 면에서 hot pressing법이 더 널리 채택되고 있다.

SPE 수전해와 알칼리 수전해를 비교하면 SPE 수전해법은 알칼리 수전해보다 전기분해 효율이 높고 compact화가 가능하며 순수(deionized water)를 사용함으로써 알칼리 수용액을 사용할 때의 전극 및 장치 부식(corrosion)을 방지할 수 있고 양극과 음극 사이의 거리가 거의 없으므로 저항을 최소화 할 수 있어 알칼리수전해(0.15-0.25A/cm² at 1.8-2.2V)³⁾에 비하여 높은 전류밀도를 실현할 수 있는 수전해법이다.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 방법

SPE 수전해시스템은 아래와 같이 수전해 셀 본체와 주변장치들로 구성된다(Fig.1. 수전해 실험장치도 참조).

(1) 순수(deionized water) 제조·저장 및 공급·순환장치

전기분해용 water로는 고품 불순물 외에 각종 이온성 물질까지도 제거된 순수 물분자만으로 구성되는 순수(deionized pure water)가 사용되어야 하는데 이를 위하여 i) RO(reverse osmosis:수전해공급수 예비정제), ii) deionizer(탈이온순수 제조), iii) water level controller(공급/순환수 수위조절), iv) electric heater(공급/순환수 가열), v) 펌프류(공급/순환수 유입) 등의 설치가 필요하다.

(2) 수전해 셀(수전해 수소/산소 발생장치)

전기분해에 의해 물로부터 수소기체와 산소기체가 발생, 배출되는 장치이다. 단위cell은 MEA(membrane-electrode assembly:막-전극 접합체), 유로급전판, 지지급전체, 가스켓(gasket)으로 구성되며 stack(multi-cell)은 여기에 다수의 복극 유로급전판(bipolar plate) 및 양/음극 각 1개씩의 최종 절연마감판(end-plate)이 추가되어 구성된다.

(3) 발생수소/산소 포집 및 제측장치

수전해 셀의 음극/양극에서 생성되는 수소/산소기체는 각각 미반용 순환되는 여분의 물과 함께 기-액 분리장치(gas-water separator)로 들어가 기-액 분리되며 다음 단계인 기체 냉각기(gas cooler), buffer column 및 실리카겔 건조기(dryer)를 통과하여 수분을 완전히 제거한 다음 기체 유량측정기(gas flow meter)를 통과하여 외부로 배출된다. 이때 수소기체 내 산소기체의 혼입 여부를 알기 위하여 이동식으로 간편한 portable type의 산소유량 분석기(trace oxygen analyzer)를 설치하여 산소 혼입량을 측정한다. 기-액 분리장치에서 수소와 분리된 물은 순환펌프(circulation pump)를 통하여 다시 수전해 셀로 유입된다. 필요한 장치로는 i) gas-water separator(발생 수소/산소와 순환수의 분리장치), ii) gas cooler(발생 수소/산소내 수분의 혼입을 방지하기 위한 수증기 냉각 분리장치), iii) gas flow meter(순수 수소/산소가스 발생량 측정), iv) trace oxygen analyzer(수소기체내 산소기체 혼입량 측정) 등을 들 수 있다.

(4) 직류(DC)전원 공급장치(DC power supply)

수전해 셀에서 전기분해가 일어나려면 교류(AC)로 들어오는 전류를 직류(DC)로 변환하여 공급해주는 장치가 필요하며 본 실험에서는 출력 20kW급(전압 공급범위 0-20V/전류 공급범위 0-1000A)의 대전류 공급용 DC power supply를 사용하였다.

(5) 수전해 시스템 제어장치(control panel board)

수전해장치 시스템을 통합 운전·조절하기 위하여 수전해 시스템 공정의 여러 부분을 유기적으로 연결·제어·출력하는 제어 장치(control panel)이다.

(6) 수전해 셀 압착장치(cell clamber)

SPE 수전해 셀을 구성하는 각 부분들 간의 접촉 저항(contact resistivity)을 최대한 낮추어 셀의 에너지효율(전해효율)을 높이기 위해서 수전해cell을 구성하는 각 part가 균일하고 적절한 압착(접촉)상태를 유지할 수 있도록 전해 셀에 적절한 압력을 가해주는 장치이다. 수전해 셀은 일단 볼트너트에 의한 체결로 압착상태가 유지되지만 별도의 cell clamber를 사용함으로써 보다더 효율적인 셀 압착상태의 유지가 가능하다.

2.2. 수전해 셀의 제작 및 조립

(1) MEA 제조

고체고분자전해질 막 재료로는 미국 DuPont사의 Nafion-117(두께 178 μ m, EW.1100)을 사용하였으며 다음과 같이 하여 MEA를 제조하였다.

i) 촉매전극의 제조에 앞서 먼저 나피온 막의 전처리과정이 필요한데 본 실험에서는 막에 부착되었을지도 모르는 각종 오염 유기물질의 제거와 막을 H⁺전도체로 변환시키기 위한 목적으로 회석시킨 과산화수소수와 황산 및 순수를 사용하여 각각 수시간씩 끓이는 과정을 되풀이 하여 수행하였다.

ii) 촉매귀금속으로 양극(anode)용으로는 이산화이리듐(IrO₂), 음극(cathode)용으로는 백금(Pt black) 분말을 사용, 각각 agate mortar에 넣고 미분쇄하였다. 다음에 이들 미분쇄 촉매귀금속 분말과, 결합제로서 제1의 유기물질을, 분산매로서 제2의 유기물질을 적당량 비커에 넣고 조음과 분산장치로 교반시켜 촉매귀금속 현탁액을 완성하였다.

iii) 이 현탁액을 증발시켜 전극 촉매 film을 얻기 위하여 건조장치를 고안, 제작하였으며 앞에서 제조된 현탁액을 붓고 건조시켜 촉매전극film을 얻었다.

iv) 이들 anode 촉매전극film과 cathode 촉매전극film 사이에 Nafion막을 삽입하여 전체를 가열 압착장치(hot press)에 넣고 hot-pressing한 다음 꺼내어 식히면 MEA(막-전극 집합체)가 얻어진다.

(2) 지지 급전체(support collector)

촉매전극film과 유로급전판의 사이에 위치하는 수전해 셀 부품으로서 재질은 전기저항이 적고 기계적 강도가 뛰어나며 산 등에 대한 내부식성이 큰 소재를 사용하여야 하며 다공성 구조를 가져야 하는데 본 실험에서는 다공성 티타늄 소결판을 사용하였다.

(3) 유로급전판(flow-field current collector plate)

직류전원 공급기로부터 공급되는 수전해용 직류는 이 유로급전판을 거쳐 지지 급전체를 통하여 막-전극 집합체의 촉매전극film 부분에 전달, 물의 전기분해를 일으킨다. 또한 유로급전판의 유로(flow field)부분은 유입수의 통로이자 생성 수소/산소기체가 물과 함께 배출되는 통로이기도 하다. 본 실험에서는 티타늄판을 사용하였다.

(4) 가스켓(gasket)

이 부분은 수전해에서 생성된 수소/산소기체들의 셀 외부로의 누설을 막고 직류전류의 효율적인 전달 및 막-전극집합체의 내구성(기계적 강도) 등에 큰 영향을 미치는 부분이다. 재질의 경우, 셀의 볼트 체결시의 압착강도와 연관하여 flexible한 것이 기밀유지에 좋다. 본 실험에서는 바이톤(viton)판과 실리콘 계열의 재질을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 단위 셀 제작 및 구성요소별 설명

본 실험에 제작, 사용된 단위 셀의 각 구성요소에 대한 설명과 조립도를 Table 1과 Fig.2에 각각 나타내었다.

3-2. 실험 결과 및 고찰

(1) 전극촉매 귀금속 사용량에 따른 수전해 셀 전류밀도의 변화

전극촉매 귀금속 사용량의 변화에 따른 수전해 셀 전류밀도의 변화를 Fig.3에 나타내었다. 이 그림에 나타난 바와 같이 전극 단위면적(cm^2)당 Pt black 2mg, IrO_2 3mg을 사용하였을 때의 셀 성능이 Pt black 3mg, IrO_2 4mg을 사용하였을 때의 셀 성능에 못지않은 것으로 나타났다. 특히, 1.8V(에너지 효율 83%)와 2V(에너지효율 74%)를 기준으로 볼 때 전류밀도(전극 단위면적 1cm^2 당 전류값)는 전자는 0.32A와 0.57A, 후자는 0.34A와 0.58A로서 큰 차이가 없었다. 이로 미루어 볼 때 SPE 수전해 셀의 음극 및 양극 촉매로 Pt black과 IrO_2 를 사용할 때의 적정량은 Pt black 2mg, IrO_2 3mg인 것으로 나타났다.

(2) 수전해 셀 온도 변화에 따른 셀 전류밀도의 변화

Fig.4는 수전해 셀 운전온도 변화에 따른 셀 성능 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로 SPE 수전해에서는 막 재료인 Nafion의 내구성과 셀내 압력 및 시스템의 안전성 등을 고려하여 셀의 온도를 80°C 정도로 하고 있으며 이 온도에서 최대의 에너지효율과 전류밀도를 얻는 것을 목표로 한다. 본 실험에서는 셀 온도 $80\text{--}81^\circ\text{C}$ 에서 전류밀도 0.32A(at 1.8V), 0.57A(at 2V)를 나타내었다.

(3) 셀 압착 압력에 따른 수전해 셀 전류밀도의 변화

Fig.5는 셀 clamper의 가압 압력에 따른 셀 성능변화를 나타낸 것이다. 본 실험에서는 셀의 가장자리에 8개의 볼트 체결 구멍을 뚫어 볼트로 체결, 셀내 구성성분들 간의 접촉 저항을 최대한 낮추도록 하였으나 보다더 효과를 극대화하기 위하여 별도의 셀 압착기(cell clamper)를 설계, 장착하였다.

실험결과 셀의 성능은 cell clamper 압력 100기압과 200기압의 경우 56A(at 2V)와 57A(at 2V)로서 양자 사이에는 커다란 차이를 나타내지 않았으나 cell clamper를 장착하지 않은 경우와 비교할 때는 커다란 차이를 나타내므로 실제의 수전해 셀에서 꼭 필요한 장치로 사료된다.

(4) 유로급전판 종류에 따른 수전해 셀 전류밀도의 변화

Fig.6은 유로급전판의 종류(형태)별 셀 전류밀도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 A형태(유로의 groove크기:2mm)의 유로급전판을 사용하였을 때 가장 좋은 결과가 나타났으며 이때의 전류값은 32A(at 1.8V)와 57A(at 2V)였다.

(5) 지지급전체 종류에 따른 수전해 셀 전류밀도의 변화

Fig.7은 지지급전체 종류에 따른 셀 전류밀도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 다공성 소결 티타늄 판(두께:1mm)을 사용하였을때가 티타늄 매쉬(두께:0.1mm)를 사용하였을 때보다 셀의 수전해 성능 면에서 훨씬 우수한 것으로 나타났다.

(6) 연속운전 실험

본 실험장치에서 약 70일간의 연속운전 실험(상온/상압)을 수행하였으나 셀의 성능저하는 관찰되지 않았다.

4. 결론

본 SPE 수전해 단위 셀의 제작 및 성능 실험결과는 다음과 같이 요약된다:

- 셀 전극촉매 귀금속 사용량은 Pt black 2mg/cm²(음극), IrO₂ 3mg/cm²(양극)일 때 2V에서 0.57A/cm²를 나타내었으며 이는 재래식 KOH 알칼리수전해방식의 평균적인 수전해 성능(0.2A/cm² at 2V)의 2-3배에 달하는 값이다.
- 수전해 cell의 온도별 성능실험 결과 80-81℃에서 0.57A/cm²를 나타내었다.
- cell clamper는 SPE 수전해 cell 시스템에 중요한 장치로 생각되며 적절한 압착압력은 100-200기압으로 나타났다.
- 유로급전판의 종류별 실험결과 유로의 groove를 2mm로 한 것이 다른 두 형태(groove를 1mm로 한 것과 S자 형태로한 것)에 비해 우수한 셀 성능을 나타내었다.
- 셀의 지지급전체로서는 다공성 티타늄 소결판이 티타늄 매쉬보다 우수한 셀 성능을 나타내었다.
- 본 수전해 장치를 상온상압에서 70일간 연속운전실험한 결과 성능저하는 발견되지 않았다.

참고 문헌

- 1) P. Millet and M. Pineri, "New Solid Polymer Electrolyte Composites for Water Electrolysis", J. of Applied Electrochemistry, 19(1989) 162-166
- 2) <http://www.dupont.com>
- 3) 田村英雄, 水素吸蔵合金, p.12, 1998

Table 1. Descriptions of the unit cell components fabricated for the experiments

Components	Descriptions
Actual Electrode Area	100cm ² (10cm × 10cm)
Electrocatalyst	⊖ Pt black(200mg) IrO ₂ (300mg) ⊕
Flow-field Current Collector(anode&cathode)	Ti-plate(16cm × 16cm × 1.5cm)
Support Collector(anode&cathode)	Sintered porous Ti-plate(11cm × 11cm × 0.1cm)
Gasket(anode&cathode)	Si-series polymer film(16cm × 16cm × 0.1cm)

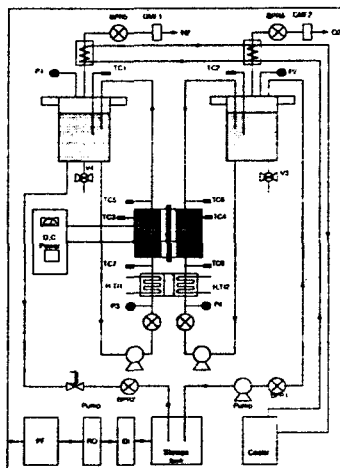


Fig.1. Schematic of KIER experimental water electrolysis facility

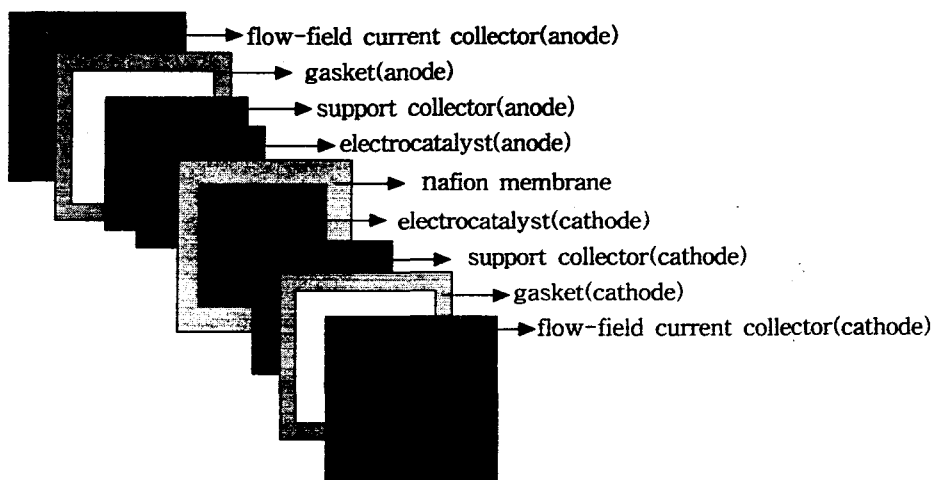


Fig. 2. SPE water electrolysis cell fabrication mode

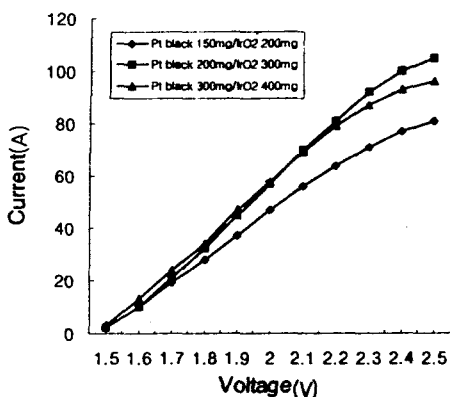


Fig.3. Variation of cell current/voltage with electrocatalyst loading (cell temp.:80-81°C; cell clamping press.:200atm)

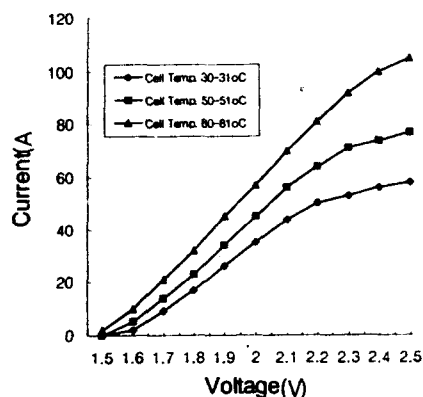


Fig.4. Variation of cell current/voltage with cell temperature (electrocatalyst loading:Pt black 200mg/irO2 300mg; cell clamping press.:200atm)

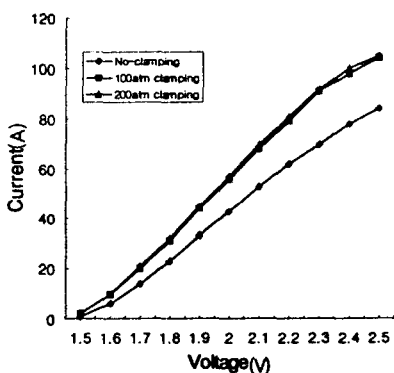


Fig.5. Variation of cell current/voltage with cell clamping pressure (electrocatalyst loading:Pt black 200mg/irO2 300mg; cell temp.:80-81°C)

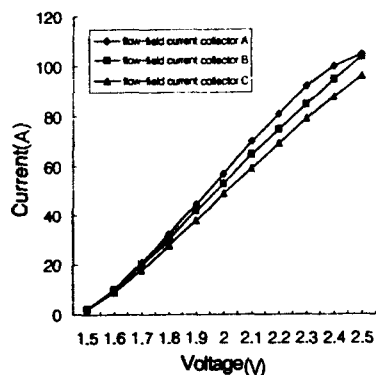


Fig.6. Variation of cell current/voltage with flow-field current collector (cell temp.:80-81°C; cell clamping press.:200atm)

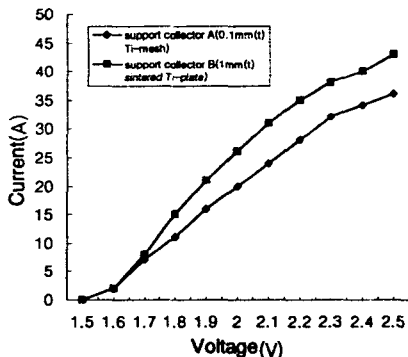


Fig.7. Variation of cell current/voltage with support collector (cell temp.:30-31°C; cell clamping press.:0atm)