

고분자전해질 수전해용 MEA의 촉매침투도에 따른 성능변화

김 홍열¹⁾

Performance change according to the catalyst intrusion rate in the MEA for the PEM water electrolysis

Hong-Youl Kim

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(막전극집합체), catalyst(촉매), water(물), hydrogen(수소), oxygen(산소)

Nomenclature

V : potential, volts

I : current density, A/cm²

script

a : absolute value

1. 서론

수소는 미래의 에너지 저장매체로써 매우 중요한 역할을 담당할 것으로 여겨진다.⁽¹⁾ 무한한 에너지원과 무공해의 지속발전 가능한 재생에너지의 사용에는 에너지 저장의 문제가 부각될 것이며 현재 수소가 그 대안으로 자리 잡고 있다. 재생에너지의 수소에너지로서의 전환은 여러 가지 방식이 연구되고 있으며 그 중 중요한 방법으로 물의 전기분해가 한 분야를 차지한다. 고분자 전해질 수전해방식은 기존의 알칼라인 수전해방

식에 비해 여러 가지 장점이 있어 매우 유망한 기술로 여겨지며 특히 고분자전해질 연료전지와 기술의 내용상 흡사한 점이 많아 동시에 발전될 가능성이 커 보인다. 그러나 고분자전해질 연료전지와는 달리 고분자전해질 수전해는 다양한 연구가 수행되지 못하고 있다. 1990년대 Millet et al. 에 의한 연구⁽²⁾등이 본격적으로 시작되었으나 2000년대 말인 현재까지도 연구가 다양하게 이루어지지 않아 수소생산의 중요성으로 볼 때 시급히 연구해야할 과제로 생각된다. 이러한 상황에 비추어 본 연구에서는 고분자전해질 수전해에 있어서 핵심부품인 MEA의 제작에 관련된 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 실험의 개요

1) 고분자전해질 수전해용 MEA의 제조에 있어

1) E-mail : hykim@fuelcellengineering.com
Tel : (02)2068-1282 Fax : (02)2068-1292

서 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.

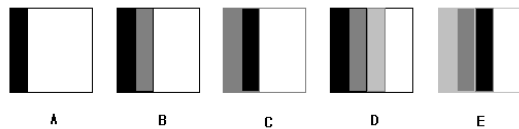


Fig. 1 Schematic cross-sectional view of GDL with different catalyst intrusion rate and loading distribution

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°C로 유지하고 촉매량이 2.0 mg/cm²가 될 때까지 스프레이를 하였고 샘플B는 GDL의

Table 1 Catalyst loading distribution

표면온도를 75°C로 유지하고 촉매량이 0.5 mg/cm²에 도달하게 한 후 GDL의 표면온도를 100°C로 올리고 촉매량 1.5 mg/cm²를 그 위에 로딩 하였다. 샘플C는 B와 반대의 과정으로 로딩하였다. 샘플 D는 GDL의 표면온도를 50°C로 유지하고 촉매량이 0.5 mg/cm²에 도달하게 한

	촉매량 (mg/cm ²) 침투위치: 표면	촉매량 (mg/cm ²) 침투위치: 중간	촉매량 (mg/cm ²) 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

후 75°C로 온도를 올리고 촉매량 0.5 mg/cm²를 그 위에 로딩 한 후 다시 100°C로 올리고 촉매량 1.0 mg/cm²를 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/cm²가 될 때까지 Pt/C:Nafion 2:1의 비율을 가진 잉크를 사용하여 코팅하였다. 이 전극들은 100°C에서 1시간 동안 건조한 후 130°C에서 30분간 소결하여 MEA 제작에 사용 하였다.

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

2.3 수전해 셀의 테스트

1) 수전해 셀의 테스트를 위하여 사진1과같이 물 공급부와 전력 공급장치를 연결하고 일정한 전류 (constant current)하에서 전압을 측정하였다. 전압의 측정은 전류를 원하는 수준으로 조절하고 전압이 안정된 후 기록하였다. 테스트는 상온 (25°C) 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

3.1 전압-전류 곡선

그림1과 표1에서 기술한 5가지의 샘플에 대한 V-I 곡선을 그림2에 나타내었다. 100mA/cm² 이하의 비교적 낮은 전류밀도에서는 촉매의 침투도가 높은 샘플들이 좋은 성능을 보여주었다. 그러나 전류밀도가 200mA/cm² 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 영

References

- [1] J.M. Ogden, 2002, "Hydrogen: the fuel of the future?" *Physics Today*, Vol. 55, pp. 69-75.
- [2] 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.

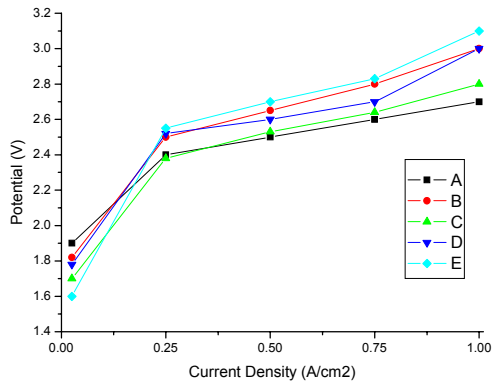


Fig. 2 Current-Voltage performances of PEM water electrolysis cells with different catalyst intrusion rate and loading distribution to anode GDL

역에 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 수직방향의 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.

4. 결론

고분자 전해질 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.