

## Ti Mesh 처리 촉매전극을 이용한 고체고분자 전해질 전기분해 특성연구

심규성, 김연순, 김종원, 한상도  
한국에너지기술연구소  
대전시 유성구 장동 71-2, 305-343

A Study on the PEM Electrolysis Characteristics Using Ti Mesh  
Coated with Electrocatalysts

Kyu-Sung Sim, Youn-Soon Kim, Jong-Won Kim and Sang-Do Han  
Korea Institute of Energy Research  
71-2, Jang-dong, Yusong-ku, Taejon, 305-343, Korea

### Abstract

Alkaline water electrolysis has been commercialized as the only large-scale method for a long time to produce hydrogen and the technology is superior to other methods such as photochemical, thermochemical water splitting, and thermal decomposition method in view of efficiency and related technical problem. However, such conventional electrolyzer do not have high electric efficiency and productivity to apply to large scale hydrogen production for energy or chemical feedstocks. Solid polymer electrolyte water electrolysis using a perfluorocarbon exchange membrane as an  $H^+$  ion conductor is considered to be a promising method, because of capability for operating at high current densities and low cell voltages. So, this is a good technology for the storage of electricity generated by photovoltaic power plants, wind generators and other energy conversion systems.

One of the most important R&D topics in electrolyser is how to minimize cell voltage and maximize current density in order to increase the productivity of the electrolyzer. A

commercialized technology is the hot press method which the film type electrocatalyst is hot-pressed to solid polymer membrane in order to eliminate the contact resistance. Various technologies, electrocatalyst formed over Nafion membrane surface by means of nonelectrolytic plating process, porous sintered metal(titanium powder) or titanium mesh coated with electrocatalyst, have been studied for preparation of membrane-electrocatalyst composites.

In this study some experiments have been conducted at a solid polymer electrolyte water electrolyzer, which consisted of single cell stack with an electrode area of  $25\text{cm}^2$  in a unipolar arrangement using titanium mesh coated with electrocatalyst.

## 1. 서론

수소는 화학제품의 원료 및 화학공장의 공정가스로 널리 사용되고 있으며, 현재 인류가 당면하고 있는 환경문제 및 화석연료의 고갈을 예상할 때 궁극적인 미래의 대체에너지원 또는 청정에너지 매체로 생각하고 있다. 따라서 비화석 일차 에너지로부터 수소를 제조하는 기술은 매우 중요한 연구과제이다.

현재 연구가 추진되고 있는 수소의 제조기술로는 전기분해 이외에 태양광 분해법, 열화학법, 직접 열분해법 등이 있으나 모두 기초연구 단계를 벗어나고 있지 못하며, 장치 기술이 개발된다고 하여도 경제성 및 효율적인 측면에 문제들을 내포하고 있는 기술들이다. 반면에 전기분해에 의한 수소의 제조기술은 이미 실용화 되어 있는 기술이며, 기존의 알칼리 전해에 의한 전해효율이 70~80% 정도이므로 이를 향상시킬 수 있는 다각적인 연구개발이 진행되고 있다. 고체고분자 전해질에 의한 전기분해는 무엇보다도 먼저 기존의 알칼리 전해에서 사용되고 있는 강알칼리 전해액 대신에 고체고분자 물질을 전해질로 사용하고 있으므로, 부식문제를 해결하고 장치를 단순화 할 수 있을

뿐만 아니라 전해효율도 90% 내외로 올릴 수 있을 것으로 판단되어 장차 획기적인 수소의 제조기술로 평가받고 있다. 본 기술은 우주선과 잠수함 등의 경제성 차원을 떠난 우주분야와 군사분야에 이미 실용화되어 사용되고 있는 기술이며, 앞으로 장치의 저렴화 등 연구개발이 이루어질 경우 PV 시스템, 심야전력, 수력, 원자력발전과 같은 1차 에너지원으로 수소를 제조하는 가장 우수한 기술이 될 것으로 평가되고 있다.

고체고분자 전해질에 의한 물의 전기분해 시스템에서 가장 중요한 요소기술의 하나는 고분자막 표면에 어떤 종류의 촉매전극을 어떠한 방법으로 부착하여 전해전압을 최소화 시키면서 전류밀도를 최대화 시키는데 있다. 현재 상용화된 기술은 촉매전극의 필름을 만들어 고분자막에 부착하여 사용하는 것이며, 기타 고분자막에 촉매전극을 도금하거나 티타늄 분말에 촉매전극을 부착하여 압착시키거나 티타늄 메쉬에 촉매전극을 부착시켜 사용하는 방법들이 연구되고 있다.<sup>1,2,3,4,5)</sup>

본 연구에서는 티타늄 메쉬에 촉매전극을 부착하는 방법을 이용하여 전해면적  $25\text{cm}^2$ 의 전해 Cell stack을 만들고, 단극식의 전해장치를 구성하여 전해실험을 수행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매전극의 제조

Cathode와 Anode로 구성되는 두 개의 전극은 전해질막인 Nafion과 직접 접촉하면서 물의 전기 분해반응이 그 표면에서 일어난다. 이 분해반응을 최대한 활성화 시키기 위해서는 적절한 촉매전극 재료를 사용하므로써 그 효과를 얻을 수 있다. Cathode 촉매전극으로는 주로 백금이 사용되고 있으며, 산소가 발생하는 Anode에서는 높은 비가역 과정으로 Overpotential이 크므로 가역적인 산소촉매를 찾는 데 많은 연구가 수행되고 있다. 그 결과 이리듐을 포함하는 귀금속과 이들의 합금들이 큰 촉매효과를 보이는 것으로 알려졌다.<sup>6,7)</sup>

본 실험에서 Cathode에는 백금 촉매전극을, Anode에는 백금, 이리듐, 루테튬 및 이들의 혼합금속을 촉매전극으로 사용하였다. 백금, 이리듐 및 루테튬의 금속염으로는 각각  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (M.W.= 517.92),  $IrCl_4 \cdot xH_2O$  (M.W.=334.01),  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  (M.W.=207.43)를 사용하였으며, 이들의 금속염을 Nafion 용액에 용해시킨 후 Impregnation, Drying, Calcination 및 Weighing을 반복

하여 일정량의 촉매금속을 티타늄 메쉬에 부착하였다. 티타늄 메쉬는 가로와 세로가 각각 5cm의 것으로 단면적은  $25cm^2$  이다. Table 1은 실험에 사용된 전해 Cell에서 티타늄 메쉬에 부착된 Cathode 및 Anode 촉매전극의 성분 및 부착량을 보여주고 있다.

### 2.2 전해 실험장치

#### 2.2.1 Cell stack 및 급전체의 구조

티타늄 메쉬를 이용한 Cell stack은 Fig. 1과 같다. 전해 Cell의 급전체는 티타늄판으로 제작한 것으로 크기는  $120(L) \times 120(W) \times 10(T)$ mm이고, 중앙부  $25cm^2$  단면에는 물과 발생되는 기체의 통로로 폭, 간격 및 깊이가 각각 1mm 인 일자형의 Pattern으로 만들어져 있어, Fig. 2와 같은 구조를 하고 있다.

#### 2.2.2. 전해 실험장치

전해실험에 사용된 장치의 개략도는 Fig. 3과 같다. 순수 공급장치의 Prefilter와 RO Cartridge를

Table 1. Compositions of electrocatalysts

전해 Cell	Cathode	Anode
No. 1	Pt 1.16mg/cm <sup>2</sup>	Pt 1.16mg/cm <sup>2</sup>
No. 2	"	Ir 1.04mg/cm <sup>2</sup>
No. 3	"	PtIr(1:1) 2.28mg/cm <sup>2</sup>
No. 4	"	PtIrRu(1:1:0.5) 2.28mg/cm <sup>2</sup>
No. 5	Pt 2.14mg/cm <sup>2</sup>	PtIrRu(1:1:0.5) 2.19mg/cm <sup>2</sup>
No. 6	"	PtIrRu(1:1:0.5) 3.14mg/cm <sup>2</sup>
No. 7	Pt 2.28mg/cm <sup>2</sup>	PtIr(1:1) 2.19mg/cm <sup>2</sup>
No. 8	"	PtIr(1:1) 3.03mg/cm <sup>2</sup>

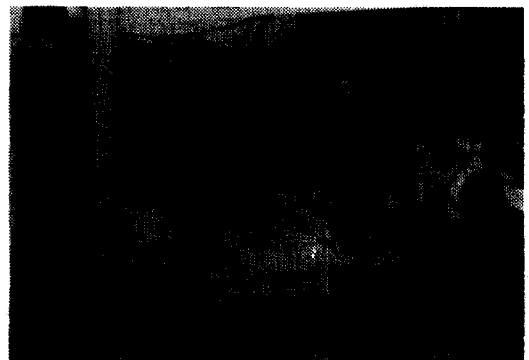


Fig. 1 Cell stack using Ti mesh

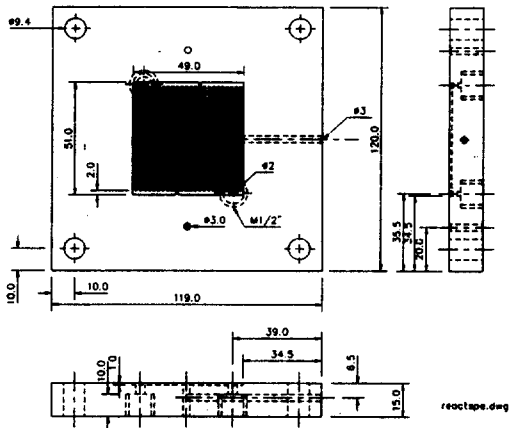
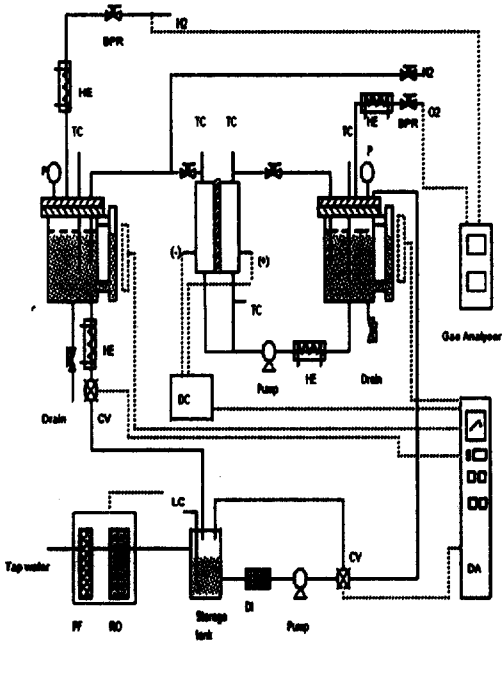


Fig. 2 Plane figure of Ti plate electrode



HE : Heat exchanger, DI : Deionizer, PF : Prefilter, RO : cartridge  
 CY : Control, P : Pressure, TC : Thermocouple, LC : Level controller  
 DC : DC power supply, DA : Data acquisition and control system

Fig. 3 Schematic of PEM electrolysis apparatus

거친 물은 일단 저장탱크에 저장되며, Deionizer를 거쳐 이온이 제거된 순수는 산소발생측 기액분리기에 공급된다. 전해 Cell에 공급되는 전원은 최대 20V, 200A의 용량을 갖는 직류전원 공급장치를 통하여 공급된다.

### 2.3 실험방법

촉매전극을 부착하여 준비된 티타늄 메쉬를 이용하여 전해 Cell stack을 구성하고 Fig. 3의 실험 장치에 설치한다. 전해 Cell 양극의 급전체를 통하여 전극에 물을 순환시키면서 가열기의 온도조절기로 원하는 전해온도를 유지하도록 한다. 전해 Cell의 급전체에 전원을 연결하여 전압의 변동에 따른 전류값의 변화를 측정한다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전해온도에 따른 변화

Fig. 4부터 Fig. 11은 No.1부터 No.8까지의 전해 Cell에서 전해온도가 30, 50, 70, 90°C 일 때의

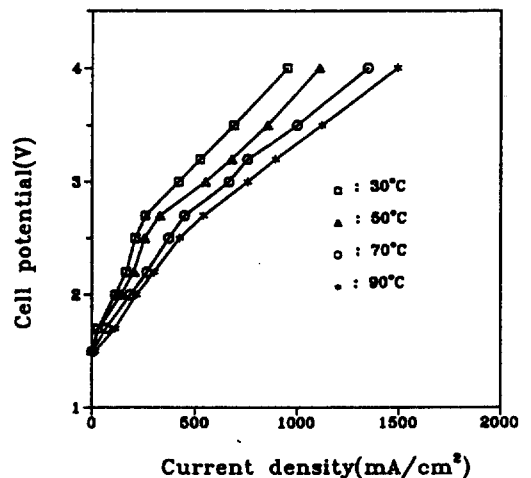


Fig. 4 Temperature effect of No.1 Cell

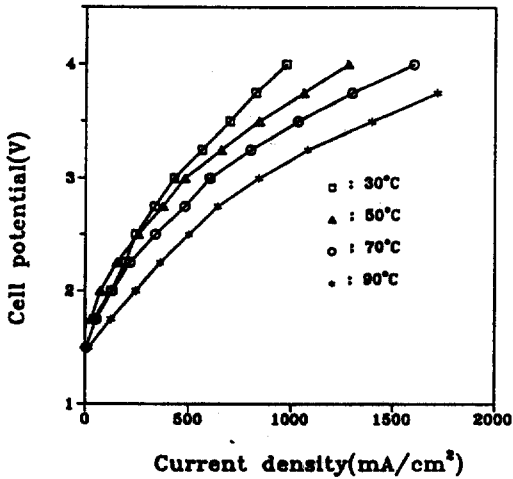


Fig. 5 Temperature effect of No.2 Call

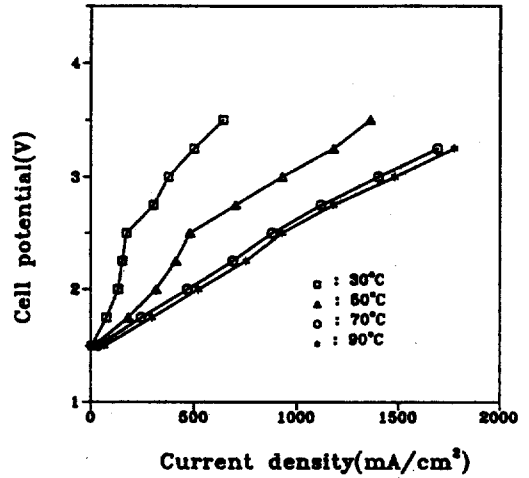


Fig. 7 Temperature effect of No.4 Call

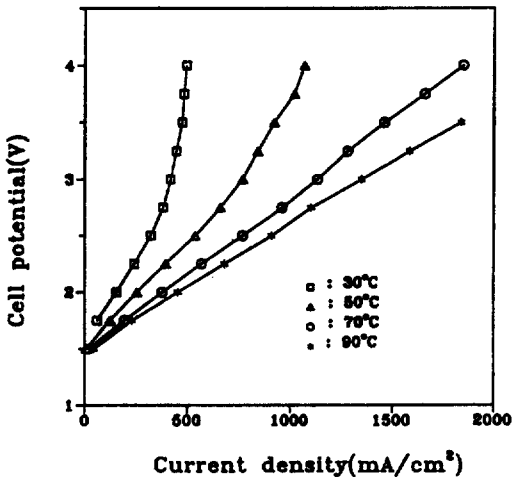


Fig. 6 Temperature effect of No.3 Call

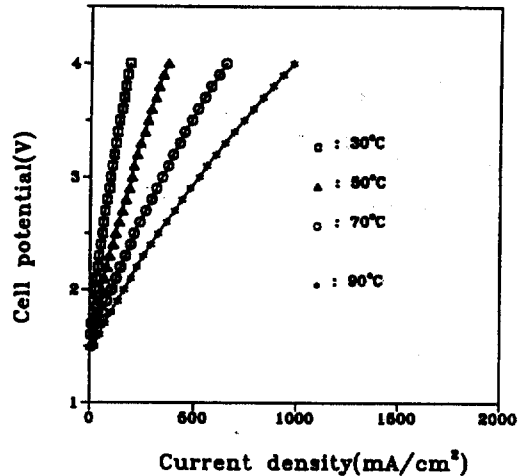


Fig. 8 Temperature effect of No.5 Cell

전압변동에 따른 전류밀도의 변화특성을 보여주고 있다. 일반적으로 전해온도가 올라가면 전류밀도는 증가하고 있다. 이는 전기분해의 열역학에서 전해 Cell의 온도가 올라갈수록 이론적인 최저 전기에너지(열역학적 분해전압  $E_{rev}$ )가 높은 온도에서는 낮아지기 때문이다.<sup>8)</sup> 즉  $E_{rev}$ 는 25°C에서는 1.229Volt 이나 264°C에서는 1.040Volt로 낮아진다.

그림에서 보는 바와 같이 Anode의 촉매전극으로 백금과 이리듐이 포함되는 경우에는 전해온도가 낮아질수록 전압증가에 따른 전류량의 증가가 현저히 감소하는 특성을 보이고 있다.

### 3.2 촉매전극의 종류에 따른 변화

촉매전극의 종류에 따라 전류밀도는 크게 변화

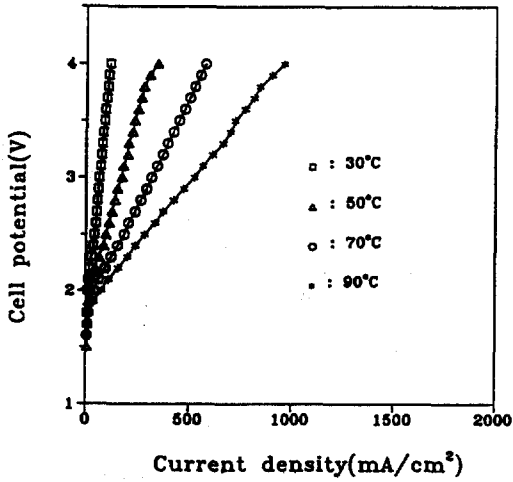


Fig. 9 Temperature effect of No.6 Cell

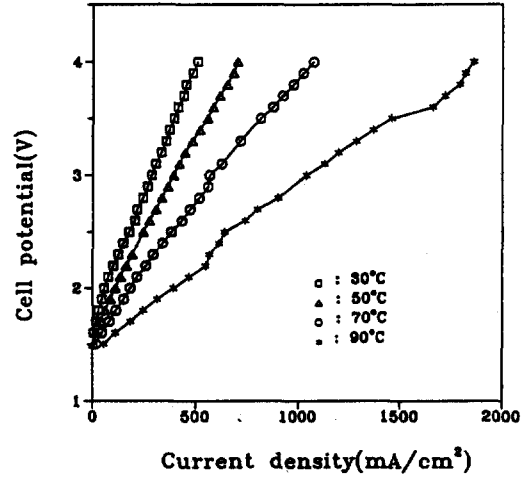


Fig. 11 Temperature effect of No.8 Cell

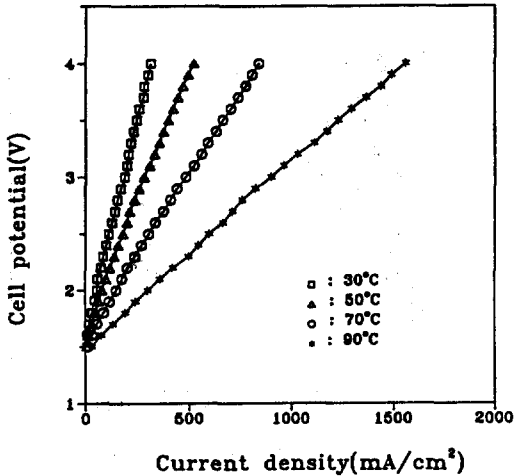


Fig. 10 Temperature effect of No.7 Cell

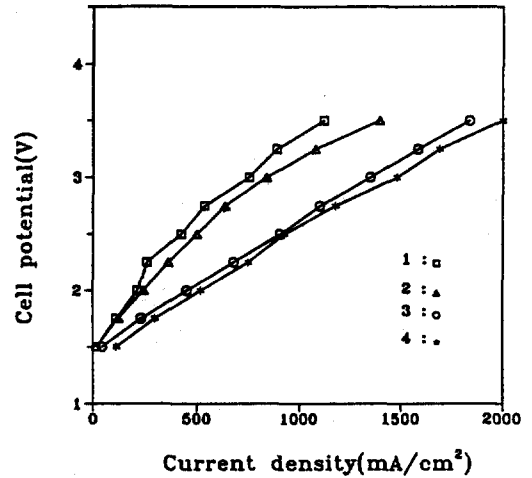


Fig. 12 Comparison of catalyst electrodes

고 있다. Cathode의 백금 촉매전극의 담지량이 1.16mg이고 전해온도가 90°C의 경우 Fig. 12에서 보는 바와 같이 전류밀도의 크기는 Anode의 촉매전극이 PtIrRu, PtIr, Pt, Ir의 순서로 작아지고 있다.

Takenaka 등은<sup>29)</sup> Anode 촉매전극으로 Pt, Rh,

Ir을 고분자전해질에 도금하여 사용하였을 경우 25°C에서 이 순서대로 전류밀도가 증가하는 것으로 보고하고 있으며, 또한 Anode 촉매전극으로 Ir에 Ru, Pd, Rh 및 Pt를 함께 도금한 경우에는 전해온도 75°C에서 Ru의 경우에 Overpotential이 가장 작고 Pt의 경우가 가장 큰 것으로 보고하고 있

다.

본 실험결과 Anode 촉매전극으로 Ir과 Pt를 사용하는 경우에는 Pt의 전류밀도가 약간 우수한 것으로 나타나고 있으나, 전해전압 2V 이하에서는 큰 차이가 없으며, 특히 전해온도가 70°C 이하인 경우에는 Ir의 전류밀도가 우수한 것으로 나타나고 있다.

### 3.3 촉매전극의 담지량에 따른 반응성

Cathode의 백금 촉매전극의 양이 1.16mg/cm<sup>2</sup> 일 경우 전류밀도가 우수한 PtIrRu 및 PtIr Anode 촉매전극에 대하여 Cathode 촉매전극의 양을 대략 2배로 하고 Anode 촉매전극의 양을 대략 2배 및 3배의 것으로 하여 촉매전극의 담지량 변화에 따른 전해특성을 비교하였다.(전해 Cell No.5~No.8)

Anode 촉매전극이 PtIrRu인 경우에는 Cathode 촉매량을 2.28mg/cm<sup>2</sup>으로 하고 Anode 촉매량을 2.19로 하였을 때 전압변화에 따른 전류밀도는 크게 감소하였고, 다시 Anode 촉매량을 3.03mg/cm<sup>2</sup>으로 하였을 때는 약간 증가하는 경향을 보였으나 2.19mg/cm<sup>2</sup>인 경우와 큰 차이는 없었으며, 모두 Cathode 촉매량이 1.16mg/cm<sup>2</sup>인 경우보다는 전해특성이 좋지않았다. Anode 촉매전극이 PtIr 인 경우에도 PtIrRu 인 경우와 같은 경향을 보였으나 전류밀도의 감소정도는 그리 크지 않았다.

이상의 결과로 볼 때 Cathode의 백금 촉매전극의 양은 1mg/cm<sup>2</sup> 정도가 적당한 것으로 나타났으며, Anode의 촉매전극 담지량은 2~3mg/cm<sup>2</sup> 정도가 적당한 것으로 보인다.

Nagai 등은<sup>3)</sup> Anode 촉매전극으로 고체전해질막에 Ir을 도금하여 사용할 경우 그 양은 1mg/cm<sup>2</sup> 이하가 적당한 것으로 보고하고 있으며, Yamaguchi 등은<sup>3)</sup> 역시 Anode 촉매전극으로 IrO<sub>2</sub>를 필름상으로 고체전해질막에 부착하는 경우는 2 내지

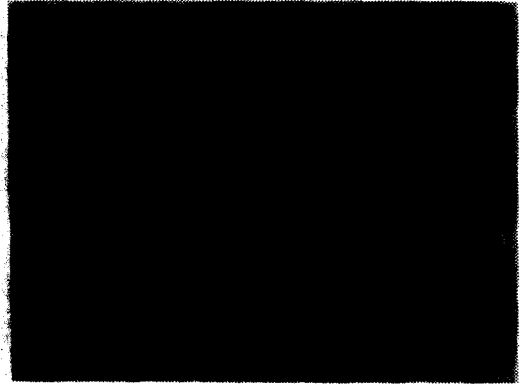


Fig. 13 SEM photo of Pt electrocatalyst on Ti mesh

3mg/cm<sup>2</sup>의 양이 적당한 것으로 보고하고 있다.

### 3.4 촉매전극의 물성분석

Fig. 13은 Pt 촉매전극이 티타늄 메쉬에 부착된 SEM 사진이며, Fig. 14 및 Fig. 15는 PtIr 및 PtIrRu 촉매전극이 티타늄 메쉬에 부착된 SEM사진과 EDAX 분석결과이다. 2000배로 확대한 SEM 사진은 Pt와 PtIr 및 PtIrRu의 표면부착 상태가 확연히 다름을 보여주고 있다. 또한 PtIr 및

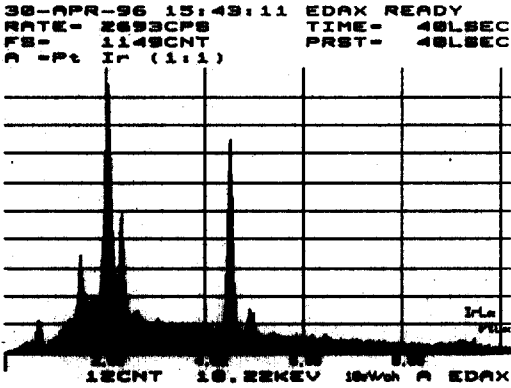


Fig. 14 SEM photo and EDAX analysis of PtIr electrocatalyst on Ti mesh

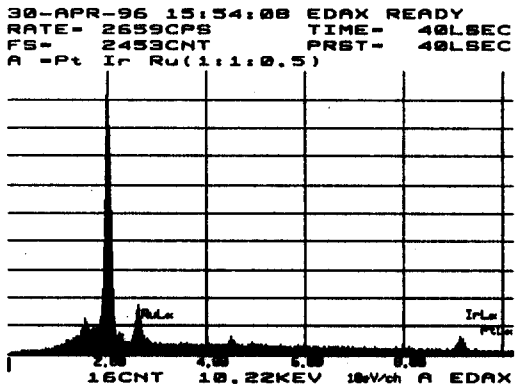


Fig. 15 SEM photo and EDAX analysis of PtIrRu electrocatalyst on Ti mesh

PtIrRu 촉매전극의 부착모습은 비슷하나 부착상태는 PtIrRu의 경우가 보다 미세한 균열상을 보이고 있다. EDAX 분석에서는 각 성분금속의 Lα의 Peak가 관찰되었는데 강도는 그리 크지 않았으며, Nafion이 함께 존재함에 따라 유황의 Peak도 함께 나타났다.

#### 4. 결론

티타늄 메쉬에 백금, 이리듐, 루테튬 및 이들의 혼합금속을 부착한 촉매전극에 의한 고체고분자전

해질 전기분해 특성을 연구한 결과, Cathode 촉매전극으로는 백금이  $1.16\text{mg}/\text{cm}^2$ , Anode 촉매전극으로는 PtIrRu 촉매전극이  $2.3\text{mg}/\text{cm}^2$  부착된 전해 Cell에서 가장 우수한 전해특성을 보였으며, 전해온도는 높을수록 전류밀도는 증가하였다. 그러나 전해온도가 낮을 경우에는 전해전압이 증가하여도 전류밀도가 증가하는 경향이 현저히 둔화되었다. 일반적으로 고체고분자전해질을 이용하는 전기분해시스템에서는 시스템의 효율을 향상시키기 위하여 높은 온도로 운전하게 되므로 낮은 온도에서의 전류밀도 감소는 큰 영향을 미치지 않는



는다.

실용화되고 있는 고체고분자 전해질 전해조의 전해온도는 90°C 이상이며, 사용전압은 1.9~2.0V 이고, 이때의 전류밀도는  $\sim 1\text{A}/\text{cm}^2$  정도이다. 티타늄 메쉬를 이용한 본 연구결과는 상용화 전해조의 성능과 비교하면 크게 떨어지고 있는 것이 사실이나, 촉매 부착방법의 개선이나 촉매량 및 조성의 변화를 통하여 이에 접근할 수 있을 것으로 판단된다.

### 참고 문헌

1. "Solid polymer electrolyte water electrolysis technology development for large scale hydrogen production", General Electric Company, DOE report No. DOE/ET/26202-1, 1981.
2. H. Takenaka, E. Torikai, Y. Kawami and N. Wakabayashi, Int. J. Hydrogen Energy, 7, 5, pp.397-403, 1982.
3. Proceedings of international hydrogen and clean energy symposium '95, Japan, 1975.
4. K. Petrov, Ke Xiao, E.R. Gonzalez, S. Srinivasan, A.J. Appleby, and O.J. Murphy, Int. J. Hydrogen Energy, 18, No.11, 1993.
5. 심규성 외, "합성천연가스 및 수소 제조기술 개발연구", 에너지연보고서, 1996.
6. D.N. Buckley and L.D. Burke, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1, 72, Part 2, 2431, 1977.
7. M.H. Miles, E.A. Klaus, B.P. Gunn, J.R. Locker, W.E. Serafin, and S. Srinivasan, Electrochim. Acta., 23, 521, 1978.
8. R.L. Leroy, C.T. Bowen, and D.J. Leroy, J. Electrochem. Soc., 127, 1954, 1980.
9. H. Takenaka, Y. Kawami, I. Uehara, T. Sakai, and E. Torikai, Denki Kagaku, 57, No. 3, 1989.