

# 분리형 재생 연료전지를 위한 수전해 MEA 및 시스템 개발

최낙헌 · 윤대진 · 한창현 · 이준영 · 송민아 · 정혜영 · 최윤기 · 문상봉<sup>†</sup>  
엘켄텍

## Development of PEMWE MEA & System for Discrete Regenerative Fuel Cell

NAKHEON CHOI, DAEJIN YOON, CHANGHYUN HAN, JUNYEONG LEE,  
MINAH SONG, HYEYOUNG JUNG, YUNKI CHOI, SANGBONG MOON<sup>†</sup>

Elchemtech, World Meridian Venture Center 2cha, 612ho Gasandong 426-5, Geumchungu, Seoul, Korea

**Abstract** >> Hydrogen production through proton exchange membrane water electrolysis (PEMWE) is expeditiously receiving international attention for renewable energy sources as well as energy storage system applications due to its environmentally friendly uses. A series of  $\text{Ir}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_2$   $\text{Ir}_{0.5}\text{Ru}_{0.8}\text{O}_2$  &  $\text{IrO}_2$  catalysts were synthesized and electrochemically evaluated by using linear sweep voltammetry (LSV) technique. Furthermore, the PEMWE performances of full cells were evaluated by recording I-V Curves. The developed PEMWE stack was also operated in combination with a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) to demonstrate the discrete regenerative fuel cell (DRFC) performances. Produced hydrogen and oxygen from PEMWE were used as a fuel to operate PEMFC to establish a DRFC system.

**Key words** : PEMWE, MEA (membrane electrode assembly), OER (oxygen evolution reaction), PEMFC, DRFC

### 1. 서 론

최근, 기후 온난화 문제와 각종 환경 파괴 문제로 인해 화석연료를 대체한 신재생에너지원에 대한 수요가 늘고 있다. 특히 그 중 무공해 기술로 각광받는 기술은 수소를 연료로 사용하는 모델로서, 수소 경제 사회의 경제성 및 그 기술에 대한 연구가 최근 활발해지고 있다<sup>1)</sup>.

수소 경제 사회는 Fig. 1과 같이, 태양광이나 풍력, 조력 등의 신재생에너지원으로부터 전기에너지를 생

산하고, 이러한 전기에너지 공급원 중 수요보다 초과하는 잉여 전기에너지를 사용하여 수소를 생산, 저장하는 시스템을 바탕으로 한다.

이러한 시스템을 구현한 것을 재생연료전지(regenerative fuel cell, RFC)이라하는데, 서로 반대의 반응이 일어나는 fuel cell과 electrolyser가 결합되어 있는 형태로서 fuel cell과 electrolyser 각각의 성능을 통합한 시스템의 전체 효율 성능인 round trip efficiency<sup>1)</sup>가 성능의 주요지표이다. 통상적으로, round trip efficiency는 연료전지의 전압효율과 electrolyser의 전압효율을 곱한 값으로 정의한다.

전해와 fuel cell 분야의 대표적인 기술 선도업체인 Proton onsite사의 RFC의 round trip efficiency는

<sup>†</sup> Corresponding author : sbmoon@elchemtech.com

Received: 2016.7.18 in revised form: 2016.8.10 Accepted: 2016.8.30

Copyright © 2016 KHNES

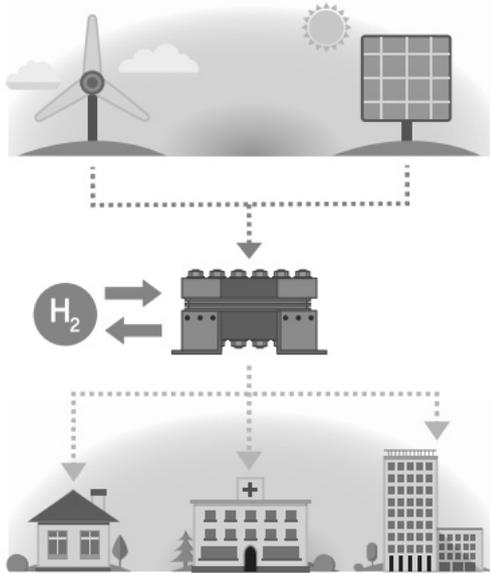


Fig. 1 Application of RFC (Regenerative fuel cell)

38.1%~42.2%<sup>3)</sup>로 이러한 RFC기술을 UUV (unmanned underwater vehicle) 등의 다른 군사적인 용도로 개발한 바 있다<sup>2)</sup>.

이러한 RFC는 일종의 전지의 개념과 유사하게, 전기에너지를 수소 형태로 비축하여 놓았다가 fuel cell을 통해 에너지를 얻는 장치이다. Proton onsite사의 군사적인 용도로서의 개발 뿐 아니라, NASA 등에서 고궤도, 저궤도 정찰위성의 주추진체로서 연구 개발이 활발히 이루어지고 있다<sup>2)</sup>.

높은 RFC의 성능을 위해서는 상대적으로 전압효율이라는 높은 수치의 성능 지표로 나타내는 수전해 성능이 높은 시스템이 유리하다. 통상적인 연료전지의 효율이 30% 후반에서 40% 정도의 수치로 나타나는데 비해, 수전해 성능은 상대적으로 높은 범위의 80~90%의 전압효율 성능으로 나타낸다.

본 연구에서는 성능의 주요 지표인 수전해 성능을 확보하기 위해서 조성 비율별로 촉매를 합성한 후 분석한 결과를 적용한 촉매로 막전극접합체(MEA, membrane electrode assembly)를 제조하여 수전해 성능을 확보하였다<sup>3)</sup>.

또한 single cell에서 고성능의 수전해 cell을 바로 fuel cell에 연결하여 간단한 시스템을 통해 DRFC의 round trip efficiency를 확인하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 PEMWE

#### 2.1.1 PEMWE 촉매

수전해 반응의 높은 OER 성능을 보여주는 루테늄과 내구성이 좋은 이리듐을 각 비율에 맞춰 합성하였다. 촉매 전구체로 Furuya metal의  $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{RuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 각기 사용하였다. Iridium oxide 대비 ruthenium oxide 비율을 각기 (0.2 : 0.8)과 (0.5 : 0.5), 그리고 100% Ir으로만 합성 소결된  $\text{IrO}_2$ 의 촉매를 Adam's fusion 합성법을 통해 제조하였다. 촉매 전구체를 증류수 및 IPA에 분산하여 용해한 후에, 촉매 전구체 대비 5~10g 이상 과량의  $\text{NaNO}_3$ 를 첨가한 후 계속 균일하게 분산한다. 이 후 용매는 가열하게 증발시킨 후 남은 염을 490°C에서 1시간 소결한 후 냉각된 촉매를 증류수로 세척 후 건조하였다<sup>4)</sup>.

합성한 촉매의 성능 분석은 RRDE (rotating ring disc electrode)를 이용해 산소 발생 반응(OER)을 측정하였다. 측정 시, 작업 전극은 RRDE 전극, 기준전극은 saturated calomel electrode, 그리고 counter electrode는 백금 wire를 이용하였고, 전해질은 0.1 M 과염소산을 사용하였으며, 전압의 주사속도는 5 mV/s로 LSV (Linear sweep voltammetry)를 진행하였다.

#### 2.1.2 PEMWE Single Cell 측정

산소극 촉매의 OER 활성 테스트를 한 후, 해당 촉매를 사용하여 막전극접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA) 제조하였다. 산소극 촉매를 IPA와 증류수에 분산하고, nafion ionomer (20 wt%)를 촉매 대비 25 wt%를 추가하여 초음파 분산하여 electro-spray

장치의 syringe에 로딩한다. 로딩 후 스프레이 면적에 대한 X-Y spray 좌표를 기입하고, teflon sheet를 90°C로 가열한 plate 위에 올려놓고 syringe needle과 plate 사이 전압을 10 keV로 인가하면서 촉매층을 spray 하였다. 산소극 촉매층은 nafion membrane에 hot-press를 이용하여 전사하는 decal방법을 이용하여 제조한다. 수소극 촉매층은 상용 PtC (30% Pt on vulcan XC-72)를 carbon paper (JNTG)의 MPL (Micro-porous layer)층이 형성된 면 위에 동일하게 촉매잉크를 electro-spray하여 제작하였다. 촉매 담지량은 산소극은 4 mg/cm<sup>2</sup>, 수소극은 1.8 mg/cm<sup>2</sup>을 전체산화물 및 PtC 총량으로 계산하여 산정하였다<sup>5)</sup>.

수전해 성능은 MEA를 제작한 뒤, 전체 반응 면적 7.29 cm<sup>2</sup> (parallel type flow field) 에 유로 대비 전류 인가 면적이 1:1로 형성된 Ti 급전판(current feeder)에 MEA를 체결한 후, 산소극에 순환하는 물의 온도를 80°C로 유지하면서 power supply (Sorensen, DLM, 8-75)를 사용하여 전류밀도 별로 각 MEA들의 I-V Curve를 측정하였다.

## 2.2 PEMFC

PEMWE에서 발생된 수소와 산소를 PEMFC 연료 전지에 투입하여 연료전지의 성능을 측정하였다. 연료전지는 Pt/C 촉매와 N212의 조성으로 만들어진 MEA (CNL)를 사용했으며 반응면적 25 cm<sup>2</sup> (serpentine flow field) 의 싱글셀을 사용하였다. 이때 수소의 유량은 700 ccm, 산소의 유량은 450 ccm로 흘려주었으며, 상대습도 100%로 맞추어 실험을 진행하였다.<sup>6)</sup>

## 3. 실험 결과

### 3.1 PEMWE

#### 3.1.1 촉매

이리듐 대비 루테튬의 함량을 조절하여 제조한

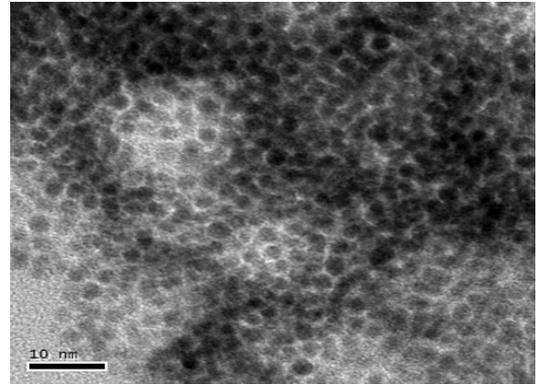


Fig. 2 TEM image of Ir<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> catalyst

촉매(Ir<sub>0.2</sub>Ru<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>, Ir<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>) 그리고 IrO<sub>2</sub> 촉매를 각각 Adam's fusion 합성법을 이용하여 제조한 후 RRDE를 이용하여 LSV를 측정하였다. 그리고 Ir<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>촉매의 TEM image를 Fig. 2에 나타내었다.

LSV 측정 시, 촉매코팅 면의 nafion ionomer는 충고형분 대비 0.002 wt%를 첨가하여 RRDE 전극을 형성하였다. Ionomer 없이 촉매를 RRDE에 형성하게 되면 촉매 면이 측정 전극의 표면에서 탈리되는 현상이 나타나게 되므로 이를 방지하고, 실제 MEA에서의 성능과 비교 분석하기 위함이다.

이에 대한 측정 결과인 Fig. 3를 보면 OER 활성이 좋은 루테튬 비율이 높을수록 더 좋은 Onset Potential을 보여준다. 이 데이터를 기반으로 루테튬 함량이 커질수록 Single Cell Data에도 동일한 경향성을 보

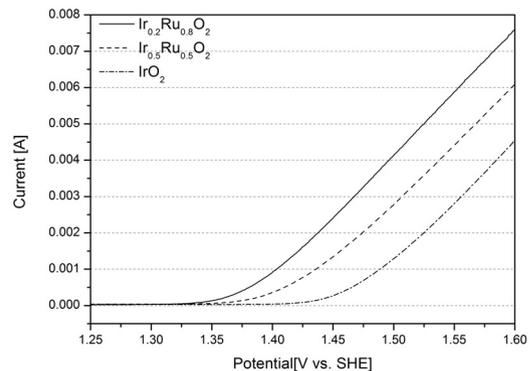


Fig. 3 OER performance of the Ir and Ru contents catalysts

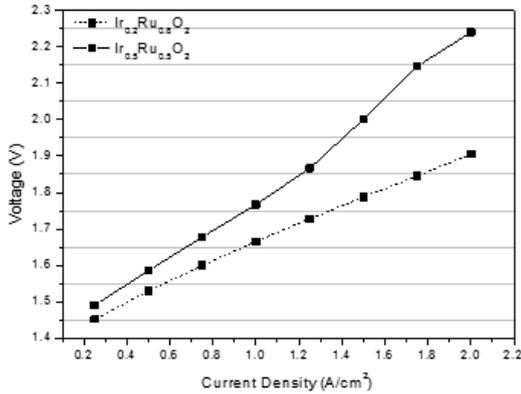


Fig. 4 I-V curve of Ir<sub>0.2</sub>Ru<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> and Ir<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>

이는지 확인하기 위해 MEA를 제조 한 뒤 I-V Curve를 측정하였다.

### 3.1.2 PEM Electrolysis Single Cell

제조된 촉매를 이용하여 MEA를 제작하여 Single Cell Data를 측정하였다. 전류밀도 별 전압 값의 수치는 Fig. 3에 나타나 있으며, 그에 따른 그래프는 Fig. 3에 표시하였다. 좋은 산소발생반응을 일으키는 루테튬 비율이 높아질수록 더 높은 전압효율을 나타낸다. IrO<sub>2</sub> 단독으로 사용한 경우의 수전해 성능은 전류밀도 0.25 A/cm<sup>2</sup>에서 높은 전압(3 V) 이상을 보여 그 이상 실험은 진행하지 않았다.

조전압 측정 결과는 Fig. 4에 표기한 바와 같이, 전류밀도 1 A/cm<sup>2</sup>일 때의 Ir<sub>0.2</sub>Ru<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>의 전압효율은 89%인 반면, Ir<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 전압효율은 5% 감소한 84%로 나타났다. 이러한 전압효율 차이는 전류밀도가 높아질수록 증가하는 경향을 나타내는데, 전류밀도 2 A/cm<sup>2</sup> 일 때의 전압효율은 Ir<sub>0.2</sub>Ru<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>와 Ir<sub>0.5</sub>Ru<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, 각각 78%와 66%로 전류밀도에 따른 전압효율 차이가, 1 A/cm<sup>2</sup>에 비해 두 배가 넘는 12%가 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2 Discrete Regenerative Fuel cell (DRFC)

수전해 성능 측정 결과, 가장 전압효율이 높은

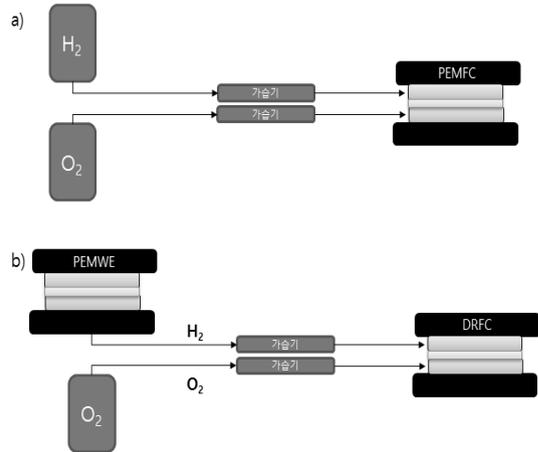


Fig. 5 Schematic diagram of a) Conventional PEMFC and b) DRFC

Ir<sub>0.2</sub>Ru<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> 촉매를 사용하여 수전해 시스템을 가동하여 발생하는 수소를 PEMFC에 투입하여 성능을 측정하였다. 그리고 수소와 산소 가스를 이용하여 연료전지에 투입하여 성능을 비교하였다. DRFC의 모형을 Fig. 5와 같이 나타내었다.

Fig. 5와 같이 수전해 Single Cell에서 발생하는 수소와, 수소 가스 봄베에서 공급받은 수소를 이용하여 연료전지 성능을 측정하였으며, 그에 대한 성능 결과는 Fig. 6에 표기하였다.

Fig. 6에 도시한 바와 같이, 0.6 V에서 conventional PEMFC의 전류밀도는 1.96 A/cm<sup>2</sup>이며, DRFC의 성

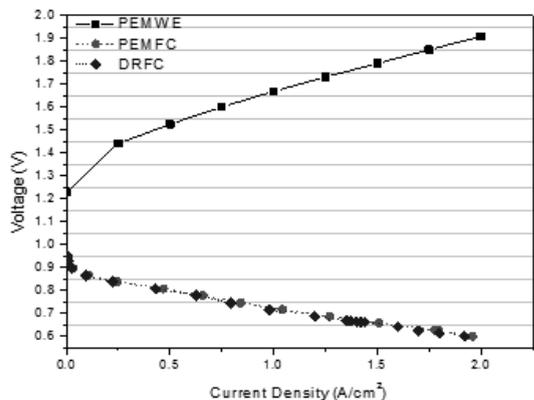


Fig. 6 I-V curve of water electrolysis, DRFC & conventional PEMFC

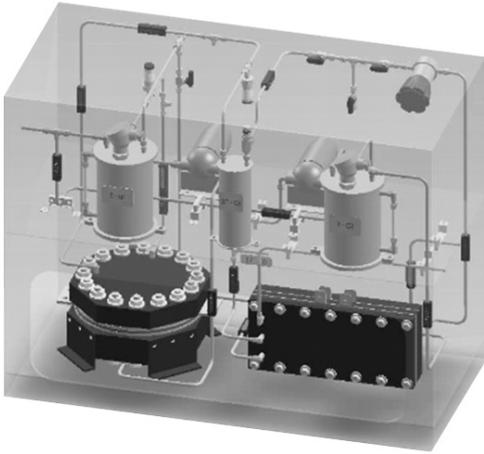


Fig. 7 3D schematic diagram of DRFC (Discrete regenerative fuel cell)

능은  $1.92 \text{ A/cm}^2$ 이다. 이 결과는 동일한 DRFC 실험을 진행한 영산대학교 황건용 교수팀과 95% 일치하는 결과이다<sup>7)</sup>. 정제된 수소 가스를 이용한 conventional PEMFC가 더 높은 전류밀도로 측정된 이유는 정제된 수소의 순도가 별도의 dryer 장치 없이, 대기압,  $80^\circ\text{C}$ 에서 발생한 수소의 순도보다 높기 때문이다. 이론적으로, 해당 기압과 온도에서 발생하는 수소의 순도는 이슬점곡선에 따라 계산한 결과 0.1% 이상의 수증기를 포함하고 있기 때문에, 99.9%보다 낮은 순도를 나타낸다<sup>8)</sup>.

그러나, 고압 수전해 장치에서 발생하는 수소를 사용할 경우 발생하는 수소 가스의 순도가 높기 때문에 conventional PEMFC와 DRFC의 PEMFC가 동일한 성능이 나올 것으로 예상되며, 이에 대해서는 향후 후속연구로 진행할 예정이다.

RFC의 전체 성능을 나타내는 round trip efficiency의 경우 PEMWE의 성능과 연료전지의 성능 값을 곱한 값으로, PEMWE의 경우 전류밀도  $1 \text{ A/cm}^2$ 에서 89%이고, 연료전지의 전압효율은 48%으로 전체 성능은 그 곱인 42%로 나타난다. 그러나 이 값은, 향후 고압운전을 통해 수소 순도 개선 및 수전해 성능 개선을 통해 향상될 수 있는 결과 값으로, 본 연구를 통

해 향후 unitized fuel cell 연구에 앞서, 현재의 RFC 성능을 확인할 수 있는 결과 값이다. 이후 본 연구의 후속적인 진행은 Fig. 7의 3D 모델과 동일하게 제작한 DRFC system을 도입하여 고압 수전해 운전 모드에서 발생하는 수소로 연료전지의 성능을 측정 및 분석할 예정이다.

## 4. 결 론

- 1) Ir, Ru의 함량별 수전해 촉매의 성능은 Half cell 결과와 full cell 결과를 분석한 결과, 기존 문헌과 연구 결과에 보고된 바와 동일하게, Ru의 비율이 높을수록 초기 산소 발생 반응 전압(onset potential)이 낮아지는 결과를 확인할 수 있었다.
- 2) 수전해 싱글 셀에서 발생한 수소와 수소 가스를 사용한 수소를 가지고 연료전지에 투입하여 성능을 측정 한 결과, 수소 순도에 의하여 전류밀도의 차이가 있다.

## 후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 20153010041750).

## References

1. H. Y. Jeong, Understanding of Polymer Electrolyte Membrane for a Unitized Regenerative Fuel Cell (URFC). Applied Chemistry for Engineering, 2011, 22, 125-32.
2. L Dalton, M. Spancer, K. Ayers, Regenerative Fuel Cell Systems for UAV's and Other Military Applications, 2012, Fuel cell Seminar & Exhibition 2012.
3. GARSANY, Yannick, et al. Experimental methods for quantifying the activity of platinum electrocatalysts

- for the oxygen reduction reaction. *Analytical chemistry*, 2010, 82, 6321-28.
4. Cheng, Jinbin, et al. Preparation of  $\text{Ir}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{Mo}_x\text{O}_y$  for oxygen evolution by modified Adams' fusion method, *international journal of hydrogen energy*, 2009, 34, 6609-13.
  5. W.H. Lee, and H. Kim, Optimization of Electrode Structure to Suppress Electrochemical Carbon Corrosion of Gas Diffusion Layer for Unitized Regenerative Fuel Cell, *The Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161, 6, F729-33.
  6. S.A. Grigoriev, P. Millet, V.I. Porembsky and V.N. Fateev, Development and preliminary testing of a unitized regenerative fuel cell based on PEM technology, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 6, 4164-68.
  7. K. Park, J. Lee, H. Kim, K. Choi, G. Hwang, Discrete regenerative fuel cell reduces hysteresis for sustainable cycling of water, *Scientific Report*, 2014, 4, 4592.
  8. J. Mathiak, J. Mathiak, J. Roes, Th. Kalk, H. Kraus and H. Brandt, Coupling of a 2.5 kW steam reformer with a 1 kWel PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2004, 131, 1-2, 112-19.