

고고도 무인기용 수전해 셀 및 스택의 제작 및 성능 평가

정혜영 · 이준영 · 윤대진 · 한창현 · 송민아 · 임수현 · 문상봉[†]
(주)엘켄텍

Evaluation of the Performance of Water Electrolysis Cells and Stacks for High-Altitude Long Endurance Unmanned Aerial Vehicle

HYE YOUNG JUNG, JUNYOUNG LEE, DAEJIN YOON, CHANGHYUN HAN,
MINAH SONG, SUHYUN LIM, SANGBONG MOON[†]

Elchemtech Co.,Ltd, 426-5, Gasan-dong Geumchun-gu, Seoul, 449-728(08505), Korea

Abstract >> The experiments related on structure and water electrolysis performance of HALE UAV stack were conducted in this study. Anode catalyst IrRuO₂ was prepared by Adam's fusion methods as 2~3 nm nano sized particles, and the cathode catalyst was used as commercial product of Premetek. The MEA (membrane electrode assembly) was manufactured by decal methods, anode and anode catalytic layers were prepared by electro-spray. HALE stack was composed of 5 multi-cells as 0.2 Nm³/hr hydrogen production rate with hydrogen pressure as 10 bar. The water electrolysis performance was investigated at atmospheric pressure and temperature of 55°C. Best performance of HALE UAV stack was recorded as cell voltage efficiency as 86%.

Key words : PEM (proton exchange membrane, 양이온교환막), Water electrolysis stack(수전해 스택), HALE UAV (High altitude long endurance unmanned aerial vehicle), MEA (Membrane electrode assembly, 막전극 접합체), PEMWE (proton exchange membrane water electrolyser)

1. 서 론

HALE UAV (High altitude long endurance unmanned aerial vehicle)는 고고도 장기체공 무인기를 뜻하는 용어로, 고고도 장기체공 무인기는 주로 고도 18~20 km의 성층권의 일정 고도에서 체류하며, 각종 기상 관측 및 통신 신호 중계 등의 역할을 수행하는 비행체이다¹⁾. 최근 지구 온난화 현상의 주요 원인인 CO₂ 가스 배출에 대해 전 세계적인 규제와 협의가

이루어지고 있는 실정으로, 이러한 무인기도 고에너지밀도의 수소연료를 사용할 수 있도록 개조하거나, 배터리 등을 결합한 하이브리드 에너지 기술로 개발이 활발히 진행 중이다²⁾.

HALE UAV는 성층권에서의 높은 태양광을 활용하여 나오는 전기에너지로 수전해하여 발생한 수소를 연료전지로 가동하여 동력으로 이용하는 기술이 개발되고 있다³⁾. 따라서, 한정된 공간에서 수전해 성능이 연료전지를 구동하여 전기에너지를 생산할 정도로 고효율, 고밀도로 제작, 탑재하는 것이 기술적 목표라고 할 수 있다. 특히, 무인기의 성능 중 중요한 요소는 탑재 장비의 무게와 임무를 수행할 수 있는

[†] Corresponding author : sbmoon@elchemtech.com

Received: 2016.7.11 in revised form: 2016.8.9 Accepted: 2016.8.30

Copyright © 2016 KHNES

시간 등을 쪼갤 수 있다. 동체의 추진을 위해 기존의 이차전지보다 무게에 비해 높은 비출력 밀도를 가지는 연료전지 스택을 탑재한 무인기에 대한 연구개발이 활발히 이루어지고 있다. 국내에서는 small fuel cell UAV system (KFCUAV-1) 등이 수소 저장 및 PEM stack 조합 연료전지를 탑재한 무인기로 개발되고 있다³⁾.

앞 서 언급한 태양전지 역시 무공해의 천연 동력으로 기술개발로 기존보다 출력 및 에너지밀도가 증가하여 가능성이 높은 추진기관의 후보이나, 야간 비행 및 태양광 조건 변화에 대응하기 어려운 한계점이 있다. 이에 대응하기 위해서 배터리 전원을 보조 동력으로 현재 사용 중이나, 태양전지의 출력 에너지를 수전해에 이용, 수소를 저장 후, 야간비행 등에 이용하는 시스템이 향후 연구 개발이 활발히 진행될 전망이다⁴⁾.

본 연구에서는 이러한 HALE UAV에 탑재 가능한 고효율의 수전해 스택을 개발하기 위해 핵심 기능을 하는 MEA 구성요소를 연구개발, 적용하고 단일 셀의 기밀성 확보 및 이에 대한 스택 셀 간의 균일성에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실 험

2.1 MEA 제조 및 평가

2.1.1 촉매 합성

본 연구의 MEA에 사용한 anode 촉매는 IrRuO₂로 Ir, Ru 비율이 4:6이며, Adam's fusion 방법을 통해 합성하여 준비하였다⁵⁻⁸⁾. 촉매 전구체로 IrCl₄·H₂O와 RuCl₄·H₂O를 각각 물 분을 대로 IPA와 증류수에 녹인 후, 과량의 NaNO₃를 넣고 균일하게 교반하여 용제인 증류수 및 IPA를 증발시킨다. 이후 생성된 촉매 슬러리를 전기로에 넣고 500°C에서 1시간 동안 소결, 냉각 후 여과를 통해 세척하여 준비한다. Cathode

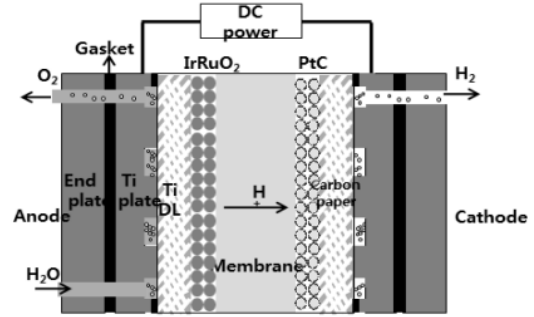


Fig. 1 Cross-section of PEM MEA

촉매는 30 wt%의 Pt가 XC-72에 담지된 상용 제품 (Premetek)을 사용하였다.

2.1.2 막전극접합체 제조

Fig. 1과 같은 구성으로 막전극접합체를 제조함에 있어 촉매 로딩량 및 수소 이온 전도도, 발생 기체의 배출을 원활히 하는 ionomer의 최적함량을 실험계획법을 통해 도출하여 적용하였다.⁹⁾ Anode극은 IrRuO₂를 4 mg/cm²을 Nafion[®] ionomer를 25wt% 첨가하고, IPA와 초순수의 혼합액에 초음파 분산하여 촉매 잉크를 제조한다. Cathode 촉매는 상용 30 wt% PtC (Premetek)를 ionomer 25wt% 첨가 및 초순수, IPA를 용매로 하여 초음파 분산하여 준비한다.

각각 준비한 촉매 잉크를 syringe에 정량 주입하고, electro-spray 장비(NanoNC)의 토출펌프에 로딩한 후, Teflon sheet를 90°C로 가열하면서, 원하는 면적으로 electro-spray를 실시하였다. MEA 제조 조건 중 anode 촉매층을 electro-spray하는데 있어서 촉매층의 면적대비 로딩량을 균일하게 하고 담지량을 원하는 대로 조절하기 위해 spray 조건에 대해 실험계획법에 의한 선행 연구를 통해 최적 조건을 도출하여 이를 적용하였다.

Anode 및 cathode를 electro-spray로 형성시킨 이후 Nafion[®] 117막을 stack의 규격에 맞게 재단하여 decal을 실시하기 전, 90°C의 초순수, 3 wt% H₂O₂, 0.5

M H₂SO₄로 미리 전처리하여 건조시킨다. Electro-spray로 teflon sheet 위에 형성된 anode catalytic layer를 상기 전처리한 Nafion[®] 117 막 위에 올려놓고, hot-press 장비로 120°C, 20MPa의 압력으로 6분간 열압착하여 촉매층을 Nafion[®] 117 위로 전사시킨다.

Cathode는 micro-porous layer가 표면 위에 형성된 carbon paper (JNTG) 위에 electro-spray를 통해 소량의 ionomer를 로딩하여 준비한다.

마지막 공정으로 anode 측 diffusion layer를 Ti sintered fiber electrode (Bekaert)를 cathode 촉매층과 동시에 10 MPa, 120°C로 약 2~3분간 열압착하여 막 전극접합체를 제조한다.

2.1.3 MEA 성능 평가 및 스택 제작 및 평가

제조한 MEA의 수전해 성능을 측정하기 위하여 가로, 세로 2.7 cm의 수전해 셀을 제작, End plate, anode 또는 cathode current feeder, gasket, MEA의 순서대로 조립한 후 100 kgf·cm²의 체결 토크로 볼트를 체결하여 조건압 및 EIS (Electrochemical impedance spectroscopy)를 통해 임피던스 및 저항을 분석하였다. 조건압 측정을 위해 저항이 18 MΩ 이상인 초순수를 55°C 또는 80°C로 가열, 5~7 L/min으로 유량을 조절하여 전해 셀 및 HALE stack에 공급하였다.

HALE stack의 경우, 상기 single cell과 동일한 구조로 조립하되, 단일 셀이 아닌 적층 셀로 구성하여 5 cell을 순서대로 적층한 이후 체결하였다. 수전해 실험에 앞서 스택의 각 요소들이 기밀성을 유지하여 조립되는지 확인하기 위해 압지필름(Pressure sensitive film)을 내부에 삽입한 후 1500 kgf·cm²로 체결하여 압력에 의해 변색된 부분을 압지 스캐너를 통해 스캔하여 압력 분포 및 면압을 확인하였다¹⁰⁾. 수전해 성능은 양 끝단의 급전판(current feeder)에 양극과 음극을 각각 연결하고, DC power supply로 전해 면적 대비 전류밀도를 0~2 A/cm²로 가변하여 셀 간 전압을 개별 셀에 대하여 측정하였다.

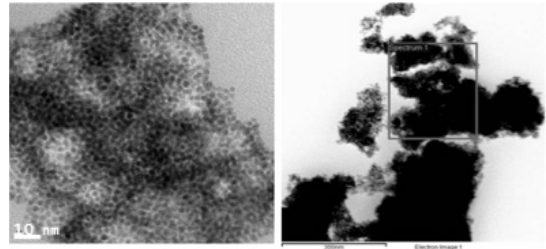


Fig. 1 TEM Image of IrRuO₂ catalyst synthesized from Adam's fusion method

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 및 MEA의 분석 및 평가

3.1.1 촉매 분석 결과 및 평가

Adam's fusion 방법을 통해 합성한 촉매는 하기 Fig. 2와 같이 단일 입자는 2~3 nm의 나노 단위의 비교적 균일한 입자 크기를 갖고, 이러한 나노 입자들이 뭉쳐있는 agglomerate를 형성하고 있다.

성분을 분석하기 위해, Ir과 Ru의 함량을 TEM 분석 시 EDS로 정량 분석한 결과, Table 1에 표시한 바와 같이, 합성 시 정량한 4:6의 몰분율로 확인되었다.

합성한 촉매의 전기화학적 성능을 확인하기 위해, OER (Oxygen evolution reaction)활성을 0.5M H₂SO₄를 전해질로 하여 상대전극을 Pt wire 전극, 기준 전극을 S.C.E (Standard calomel electrode)로 3상 전극을 구성하여 LSV (Linear sweep voltammetry) 모드로 측정하였다. 이 때, 촉매는 Ti foil 위에 실제 MEA 제작과 동일한 로딩량과 ionomer 조성을 넣고 제작

Table 1 EDS analysis results of IrRuO₂ catalyst

Element	Weight%	Atomic%
O K	18.66	65.57
Ru L	40.29	22.42
Ir M	41.05	12.01
Totals	100.00	100.00

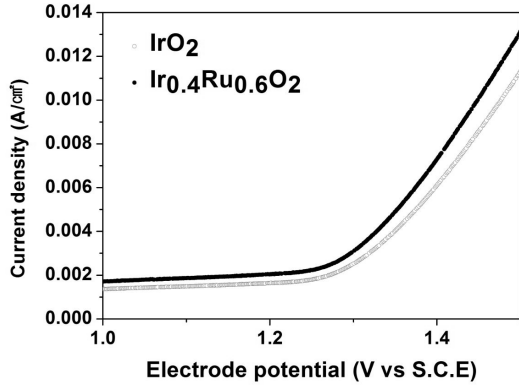


Fig. 3 Polarization curves obtained on the IrO₂ and IrRuO₂ electrocatalysts

한 촉매 잉크를 electro-spray 분사 방식으로 제조하여 half cell에 체결하고, 10 mV/s의 측정 속도로 측정하였다.

측정 결과, Fig. 3에서 도시된 바와 같이, 본 실험에서 적용한 조성 및 합성법을 통해 제조한 IrRuO₂ 촉매의 활성이 100% Ir로 합성한 IrO₂ black 촉매에 비해 OER 활성이 보다 우수한 Ru의 기여로 동일 전압에서 높은 전류밀도를 나타내는 것을 확인하였다.

3.1.2 MEA 평가

Fig. 4는 제조한 MEA의 단면을 SEM을 통해 분석한 결과로 cathode 촉매 층은 약 10 μm, anode 촉매 층은 약 5 μm으로 관찰되었다. 이는 초기 촉매 담지량 및 촉매 잉크 제작 시의 고형분을 고려하여 계산 값에 비해 약 80% 정도로 감소된 수치로, 열압착 시,

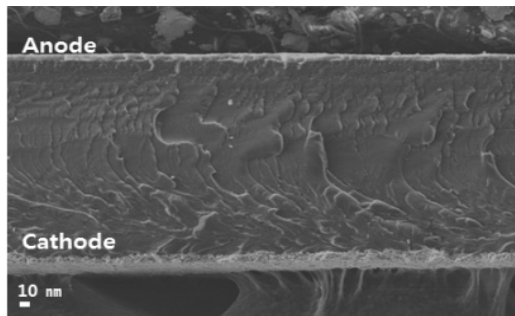


Fig. 4 Cross-section SEM image of decal MEA

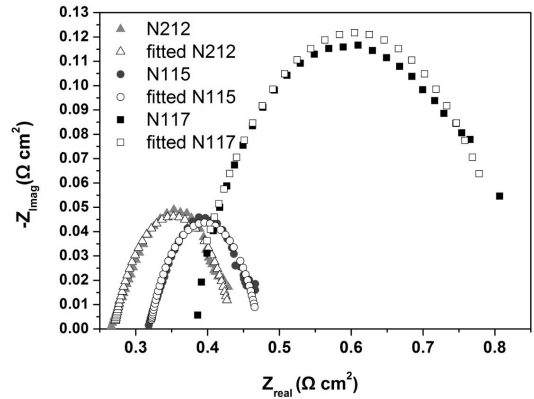


Fig. 5 Nyquist diagram of total cell with different grade of Nafion[®] membrane

필름의 두께와 Nafion[®] 전해질 막의 두께가 감소한 결과임을 알 수 있다.

전기화학적 성능을 분석하기 위하여 제작한 MEA의 impedance를 상온 조건에서 초순수를 음극에 공급하며 측정한 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig. 5의 Nyquist plot에서 나타난 바와 같이, ohmic저항과 charge transfer이 전해질 막 두께별로 나타난 것을 확인하였다.

Nafion[®] 115와 212가 유사한 값을 나타내는 것에 비해 117은 그에 비해 2배 이상의 charge transfer 저항을 나타내었다. ohmic 저항은 그에 비해 membrane 두께별로 비례하는 값을 나타내었다¹¹⁾.

측정을 통해 얻어진 데이터는 ZMAN(ZIVELAB) 소프트웨어를 통해 fitting하여 각 수치를 산출하여 Table 2에 표시하였다. 이때 구성한 등가회로는 Fig. 6과 같이 구성하여 분석을 진행하였다.

Table 2 Impedance parameters obtained through fitting the experimental data to the R_sR_{CT}Q_{dl} circuit

Samples	Data		
	N212	N115	N117
RΩ (Ωcm ²)	0.269	0.319	0.368
Cdl (mFcm ⁻²)	135.4	106.3	15.5
RCT (Ωcm ²)	0.162	0.182	0.464

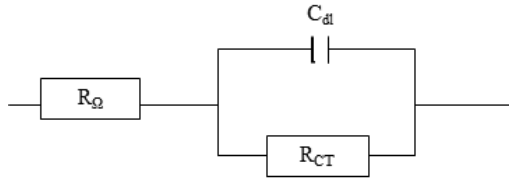


Fig. 6 Equivalent circuit representation of a simple charge transfer reaction with ohmic resistance

Fig. 7은 제작한 MEA만의 순수한 수전해 성능을 확인하기 위하여 음극에 80°C의 초순수를 공급하여 전류밀도별 조전압을 측정한 결과이다.

Ir대 Ru이 4:6의 조성 및 120°C, 20MPa로 3방향에서 열압착하여 제조한 MEA가 가장 좋은 성능으로 전압효율이 전해질 막의 종류에 대하여 Nafion® 117막 및 115, 212, 각 90%, 92%, 97%의 효율을 나타내었다.

3.2 스택 성능 평가

3.2.1 스택의 기밀성 평가

Fig. 8에 PEMWE bipolar 스택의 단면도를 나타내었다. 스택은 초순수와 기체의 원활한 이동이 가능하면서 각 셀들의 접촉저항을 최소화할 수 있도록 Fig. 9의 유로구조로 설계되어 가공, 제작하였고, Fig. 10에 도시된 바와 같이 실제 stack으로 체결되었다. Stack

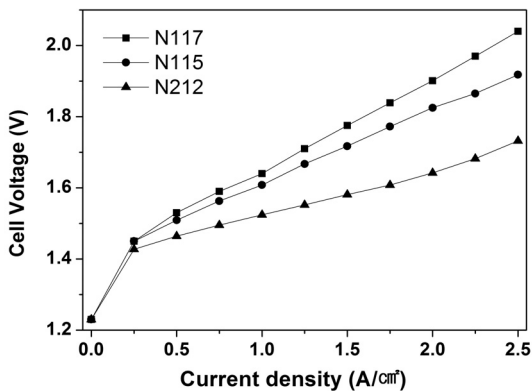


Fig. 7 Voltage-current curves for 9 cm² single cell with different MEAs, T=80°C.

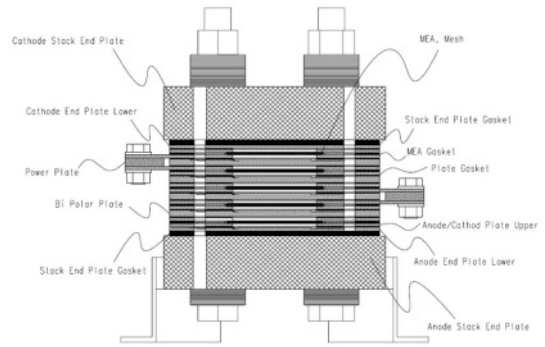


Fig. 8 Cross-sectional view of a PEMWE stack

의 성능은 Fig. 12와 같이 최대 시간당 2 Nm³/hr까지 수전해 성능을 측정 가능한 test bench를 구성하여 스택의 수전해 성능을 확인하였다.

스택의 기밀성은 내부를 이동하는 물질이 외부로 누출되지 않도록 설계를 통해 향상되어야한다. Fig.

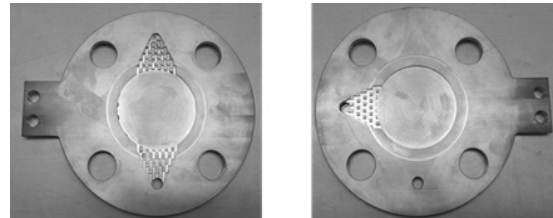


Fig. 9 Photographs of flow channel on current feeder: (a)anode plate, (b) cathodes plate

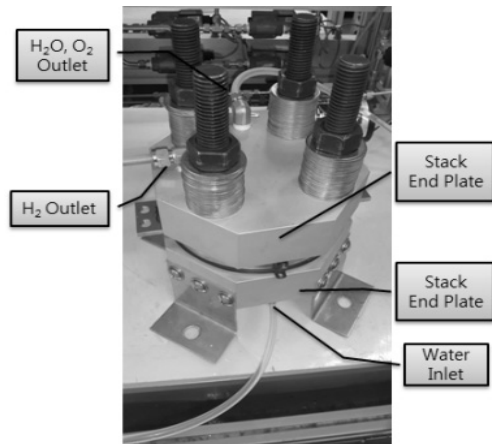


Fig. 10 Pictures of five-cell HALE stack with a bipolar stack assembly hydrogen production rate: 0.2 Nm³/hr, Hydrogen pressure: 10 bar

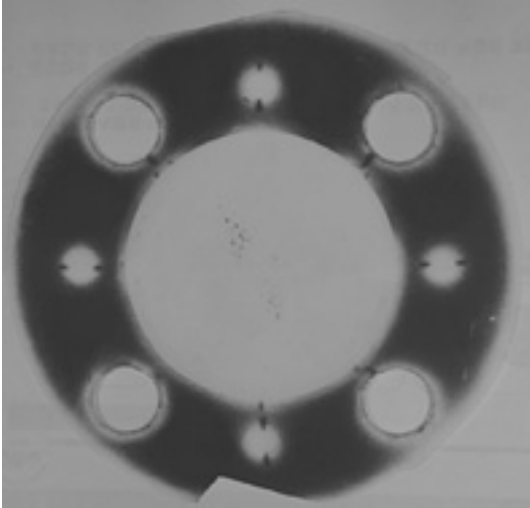


Fig. 11 Pressure sensitive film of the pressure between anode gasket and cathode gasket

11은 Fujifilm사의 Prescale(LW R270)을 이용하여 스택 외부의 면압을 측정된 결과이다. Pressure sensitive film (PSF)을 통해 스택 면의 외부 면압이 95%이상 고르게 분포되어있음을 확인할 수 있다.

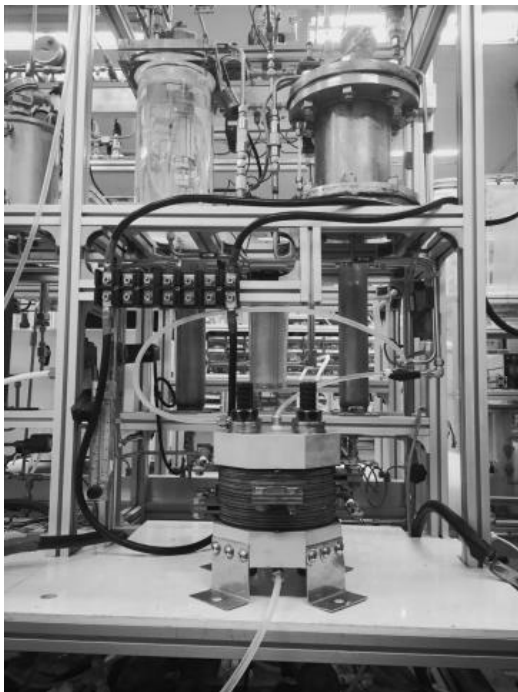


Fig. 12 Pictures of five-cell HALE stack and test bench

3.2.2 적층구조에서의 스택 성능 평가

바이폴라 구조에서 스택의 성능은 스택 내 각 셀의 정전압 성능이 균일하게 분포하는지에 대한 판단에 따라 확인할 수 있다. 각 셀의 불균형을 일으키는 인자 - 압력의 불균형, 각 MEA 성능 불균형, 티타늄 전극의 산화된 정도 등등은 각 셀에 인가되는 임피던스의 차이를 만들고, 결국 스택의 정전압 성능이 불균일하게 시작된다. 또한 셀 간 전압 불균형은 전류밀도가 커짐에 따라 그 차이가 두드러지게 나타날 수 있다. 따라서 스택의 성능을 높이기 위해서는 높은 전류밀도에서 각 셀의 정전압 차이를 줄이는 것이 중요하다.

Fig. 13은 HALE stack의 각 셀에 대한 정전압을 전류밀도별로 나타낸 그래프이다. 이를 통해 각 셀의 초기 전압 편차가 0.1 A/cm²에서 0.01V 이내의 성능을 나타냄을 알 수 있다. 또한 2.0 A/cm²의 고전류밀도 운전 시에 각 셀의 전압 편차는 최대 0.05 V를 넘지 않는 것으로 확인되었다. 이는 유럽 우수 연구 기관의 consortium으로 구성된 GenHy project의 0.5 A/cm²의 셀 간 편차 결과, 최대 0.03 V와 비교하여 보다 우수한 셀 간 전압 편차를 나타내는 것으로 확인하였다¹²⁾.

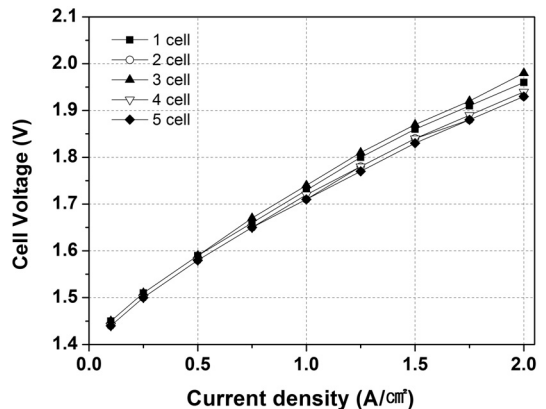


Fig. 13 I-V curves of five multi-cell on 55°C with Nafion® 117 MEA

4. 결 론

HALE UAV용 stack을 제작, 연구 개발하는데 있어 시험계획법을 도입하여 막전극접합체의 성능을 최적화한 후 stack에 적용, 2 A/cm²의 고전류 밀도에서 5셀을 균일한 성능으로 적층, 운전할 수 있었다.

막전극 접합체를 electro-spray를 통한 decal법으로 제작하므로, 균일하게 촉매층을 도포, 전사하는 것이 핵심 연구 요소로, 본 연구에서 적용한 조건에서의 MEA 성능을 기준 조건으로 하여 각 멤브레인별 성능 차이를 확인하였다.

상기 MEA를 적용한 스택 구조는 유로를 anode와 cathode를 각기 분리하여 급전판(분리판) 자체에 유로 구조를 형성하고 이때 유로 구조에 지지 요소가 없으면 기밀성이 확보되지 않는 단점을 보완하기 위해 각 유로에 지지구조를 도입하여 기밀성을 확보하였다.

Stack의 적층 시, 적층에 따른 셀 전압 편차를 최소화하여 균일성을 확보하기 위해 PSF(압지 필름)을 통해 모든 적층 셀의 면에 대한 압력 분포가 95% 이상을 확보하는 체결력으로 5 셀을 적층, 체결하여 10 mV 이내의 셀 간 조전압 편차를 확인하였다. 이는 셀 간 면압 편차에 의해 셀 조전압 편차 정도를 결정되는 중요한 변수로, 고압 수전해 셀이나 대용량 수전해 스택에 적용 가능한 분석 결과로 사료된다.

본 연구를 통해 도출된 결과는 HALE UAV 뿐만 아니라, 가정용 수소연료전지-수전해 발전 시스템, 신재생 에너지 연계 수전해-연료전지 시스템 등에 활용 가능한 연구 결과로서 많은 활용 가치가 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제

입니다(No. 20153010041750)

References

1. D.H. Lee, K.S. Paeng, Y.I. Kim, P.M. Par, S.M. Choi, H.I. Huh, The Present State of UAV Propulsion and Forecast of Next Generation UAV Propulsion. Trans. of the Korean society of propulsion engineers, 2009, pp. 557-560.
2. T.G. Kim, H.C. Shim, S.J. Kwon, Development of Fuel Cell Power System for Unmanned Aerial Vehicle. Trans. of the Korean society of propulsion engineers 2007, pp. 87-90.
3. A survey study on the application of geophysical methods using UAV in polar region, Korea polar research institute, 2012.
4. D.H. Lee et al., Technical survey on the classification and characteristics of UAV's power plant, Trans. of the Korean society of propulsion engineers 2010, vol. 14(3), pp. 79-86.
5. J.Cheng, H. Zhang,, G. Chen, Y. Zhang, Study of Ir_xRu_{1-x}O₂ oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolysis, J. Electrochimica Acta, 2009, vol.54(26), pp. 6250-6256.
6. E. Rasten, G. Hagen, R. Tunold, J. Electrochim. Acta, 2003, vol. 48, pp. 3945.
7. A. Marshall, B. Børresen, G. Hagen, M. Tsyppkin, R. Tunold, Electrochim. Acta, 2006, vol.51, pp. 3161.
8. A. Marshall, B. Børresen, G. Hagen, M. Tsyppkin, R. Tunold, Mater. Chem. Phys. 2005, vol. 94, pp. 226.
9. H.S.Jang, and E.A.Cho Effect of additices and Hot-pressing conditions on the surface and performance of MEAs for PEMFCs., Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, 2010, Vol. 21, No. 5, pp. 398-404.
10. C.Y.Wen, Y.S.Lin, C.H.Lu, Experimental study of clamping effects on the performances of a single proton exchange membrane fuel cell and a 10-cell stack. Journal of Power Sources, 2009,

- vol. 192.2, pp. 475-485.
11. S.P.S. Badwal, S.Giddey, F.T. Ciacchi, Hydrogen and oxygen generation with polymer electrolyte membrane (PEM)-based electrolytic technology. *Ionics*, 2006, vol. 12(1) pp. 7-14.
 12. S. A. GRIGORIEV, et al. High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues. *International journal of hydrogen energy*, 2011, Vol. 36.3, pp. 2721-2728.