

직접보로하이드라이드 연료전지의 연료 crossover 경향 연구

이향미, 박기태, 정운호, 천국, 최동웅, 김성현*
 고려대학교 화공생명공학과
 (kimsh@korea.ac.kr*)

Study of the BH_4^- crossover on the direct borohydride fuel cell

Hyang Mee Lee, Ki Tae Park, Un Ho Jung, Kook Chun, Dong Woong Choi, Sung Hyun Kim*
 Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
 (kimsh@korea.ac.kr*)

서론

에너지에 대한 관심이 높아지면서 석유에너지를 대체할 만한 에너지원에 많은 관심이 집중되고 있다. 그러한 분야 중 하나인 연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 직접 전환하여 전기를 발생시킴으로 효율이 높고, 친환경적인 에너지원이다. 수소의 산화반응을 통해 전기를 발생시키는 연료전지로는 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), 알칼라인 연료전지(Alkaline Fuel Cell), 인산형 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell) 등이 있다. 이러한 연료전지들은 수소기체의 안전성과 운반, 이동의 비효율성, 낮은 단위부피당 전력밀도 등의 문제로 초소형 휴대용 기기의 전원으로 사용하는 것에 부적합하다. 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell)는 수소기체가 아닌 메탄올을 연료로 사용함으로 수소기체가 갖는 단점들을 보완할 수 있기 때문에 활발히 연구되고 있다. 하지만 낮은 전지전압(1.21V), 메탄올 산화반응의 낮은 활성 및 연료의 crossover 등 직접메탄올 연료전지의 성능을 낮추는 원인 때문에 이를 대체할 수 있는 연료전지에 대한 연구가 부각되고 있다. 직접보로하이드라이드 연료전지(Direct Borohydride Fuel Cell)는 직접메탄올 연료전지보다 높은 전지전압(1.64V), 높은 전류밀도를 나타내며 구리나 니켈 등의 비귀금속 촉매의 사용으로도 우수한 성능을 나타낸다. 하지만 직접보로하이드라이드 연료전지 역시 액체를 연료로 사용하기 때문에 연료의 crossover 현상은 전지 성능 강하에 영향을 미친다. 본 연구는 연료농도, 작동온도, 작동전류밀도 등의 작동조건이 직접보로하이드라이드 연료전지의 crossover에 미치는 현상을 연구하는데 목표를 두었다.

이론

연료의 crossover 현상은 음극산화반응에 사용되어야 할 연료가 전해질을 통과해서 양극으로 이동하는 것을 말한다. 일반적으로 액체 연료를 사용하게 되면 전해질로 사용하는 Nafion의 액체 투과성 때문에 연료의 crossover를 완전히 제어하기 어렵다. 연료의 crossover 현상은 음극산화반응에 사용되어야 할 연료를 낭비하여 연료의 효율을 낮춘다. 그리고 양극으로 이동한 연료가 양극표면에서 산화반응을 일으켜 산소 환원반응이 가능한 활성면적을 줄어뜨리게 함으로써 전지의 성능을 떨어뜨린다. 연료의 crossover를 막기 위해 양이온교환막을 전해질로 사용한다. 보로하이드라이드와 전해질의 작용기인 SO_3^- 이온 사이의 척력 때문에 음이온교환막을 사용할 때 보다 효율적으로 crossover를 제어할 수 있다. 양이온교환 전해질을 사용할 경우, 전해질을 통해서 연료에 포함된 Na^+ 이온이 음극에서 양극으로 이동하게 된다. 이때 Na^+ 이온은 전해질의 작용기인 SO_3^- 이온을 통해서 이동하기도 하고, 음극에서 양극으로 이동하는 물속에 포함되어 이동하기도 한다. Na^+ 이온의 이동은 주로 물에 의한 이동이 높은 비율을 차지하게 되는데, 물의 이동과 함께 Na^+ 이온뿐만 아니라 물속에 포함된 BH_4^- 이온도 함께 이동하게 된다. 실제로

전지 운전 시 전류가 흐르지 않는 상태에서도 이론 전지전압(1.64V)보다 낮은 전지전압이 관찰되는 것은 연료의 crossover에 의한 손실 때문이다.

실험

전해질 막은 Na⁺ form Nafion-115를 사용하였으며 전해질 막의 전처리 과정으로 Nafion 막의 불순물 제거를 위해 80°C 증류수에 1시간 동안 담근 후 5 wt% 과산화수소 용액에서 1시간 동안 끓이고 증류수로 세척하였다. 전처리가 완료된 전해질 막은 2일간 압착 건조하여 사용하였다. 양극은 전해질 막 위에 5wt% Nafion 용액을 촉매분말(Pt/C)과 혼합한 후 0.4mg Pt/cm²의 양을 분사하여 제작하였다. 음극은 양극이 제조된 전해질 막의 반대편에 0.2mg/cm²의 양을 분사하여 제작하였다. MEA(Membrane Electrode Assembly) 제작을 위해 음극과 양극이 분사된 후 건조된 전해질 막을 Teflon 휠름으로 감싼 후 상온에서 40초 동안 압착하였다. 확산층으로 MEA와 유로사이에 탄소 종이를 사용하였다. 양극 쪽에는 70°C로 가습된 산소를 200ml/min으로, 음극 쪽에는 열선을 통하여 70°C로 가열된 연료용액을 10ml/min으로 공급하고, 단위전지의 운전온도는 센서를 통해 70°C로 유지하였다. 또한 양극에 공급되는 가습된 산소의 온도는 센서를 통해 75°C로 유지하였다. 구성된 단위전지를 통해 동일한 조건에서 음극 연료의 농도를 변화시켜 각각에 대한 성능을 측정하였으며, 음극에서 부반응 결과 생성되는 수소기체의 발생량을 수소용 유량계를 이용하여 측정하였다. 전해질을 통해 이동한 보로하이드라이드이온의 검출은 양극 반응 후 생성물을 채집하여 한국기초과학연구원에서 ICP-AES를 사용하여 분석하였다.

결과 및 토론

단위전지 작동조건의 세 가지 조작변인(작동온도, 연료농도, 작동전류밀도)이 보로하이드라이드이온의 crossover에 미치는 영향 가운데 먼저 온도에 따른 영향을 살펴보도록 하겠다. Figure 1에 연료의 농도가 무게비율로 NaBH₄:NaOH=15:5(wt%) 일 때의 성능을 나타내었다. 운전 온도가 높아짐에 따라 전지의 성능감소가 현저하게 늦춰지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 온도에 따른 전해질 막의 이온전도성이 증가하면서 전해질 막에 생기는 ohmic loss가 감소하기 때문이다. 하지만 작동온도의 증가는 연료 즉 보로하이드라이드이온의 crossover 역시 증가시킴을 Figure 2를 통해서 확인 할 수 있다. 이러한 결과를 통해 작동온도가 전해질 막의 이온전도성에 미치는 영향이 이온선택적 아님을 알 수 있다. Figure 3에는 작동전류를 5A로 일정하게 하고 연료농도와 작동온도에 따라서 전해질 막을 통해서 이동하는 나트륨이온에 대한 보로하이드라이드이온의 비율을 나타내었다. 세 가지 다른 연료의 경우 모두 온도가 높아짐에 따라 전해질 막을 통과하는 나트륨이온 수에 대한 보로하이드라이드이온 수가 현저하게 증가한다. 곧 전해질 막 내의 이온이동성의 온도 의존 경향이 나트륨이온 보다는 보로하이드라이드이온이 강하다. Figure 4를 통해 crossover와 연료농도 및 작동전류밀도의 관계를 알 수 있다. 저전류 구간에서는 연료의 농도가 높음에 따라 crossover양도 증가한다. Figure 5를 보면 저전류 영역에서는 전해질을 통한 물의 이동량이 증가한다. 또한 그 양이 어느 농도에서나 비슷하다. 음극과 양극사이의 수압차이 때문에 생기는 유량이다. 이것이 crossover를 일으킨다. 물의 유량은 비슷하지만 물에 포함된 보로하이드라이드이온의 양은 농도에 따라 다르므로 저전류 영역에서의 crossover는 연료 농도의 영향을 지배적으로 받는다. 이러한 경향은 DMFC의 메탄올 crossover와는 대조적이다. DMFC의 경우는 전류가 증가하면서 오히려 메탄올의 crossover가 감소한다. Fick's law의 메탄올 농도차에 의한 확산이 crossover를 지배하기 때문이다. 전류가 흐르게 되면 메탄올이 반응에 의해 소모되고 그 농도차가 감소한다. DBFC의 경우는 전해질 막을 사이에 두고 보로하이드라이드이온의 농도차가 있지만 이온 스스로는 움직일 수 없고, 전해질 막의 작용기 또한 음성을 띄

기 때문에 물에 의한 이동을 제외하고는 crossover의 경로가 없다. 전류의 증가와 함께 물의 유량도 증가하고 이의 결과로 crossover가 증가하는 경향을 보이는 것이다. DMFC의 경우는 물의 유량이 전류의 증가에 영향을 받아 조금씩 증가하지만 그 경향성과 양이 DBFC만큼 명확하며 많지 않다. 이것은 DMFC의 음극반응은 물을 소비하고 양극반응은 물을 생성함으로써 어느 정도 수압차를 줄이는 역할을 하지만 DBFC의 경우는 반대로 음극 반응은 물을 생성시키고 양극반응은 물을 소비하여 전해질 막을 사이에 두고 수압차가 더 많이 생기게 된다. 물의 흐름이 crossover에 미치는 영향이 큰 또 다른 이유이다. 저전류영역과 반대로 고전류 영역에서는 오히려 보로하이드라이드 농도가 낮은 쪽의 crossover 양이 지속적으로 증가하고, 농도가 높은 쪽은 감소하는 반대의 경향을 보인다. 이것은 물질전달저항이 전지의 운전을 지배하는 고전류영역에서는 수소기체의 영향을 받아 새로운 경향을 나타내기 때문이다. Figure 6을 연료농도별 수소발생량을 나타낸다. 연료농도가 $\text{NaBH}_4:\text{NaOH}=15:5(\text{wt}\%)$ 인 경우에는 9A에서 발생한 수소기체가 이미 200ml/min을 넘는다. 하지만 $\text{NaBH}_4:\text{NaOH}=5:15(\text{wt}\%)$ 일 때에는 고전류 영역에서도 수소발생량이 크게 증가하지 않는다. 저전류 영역의 전지성능을 지배하는 것은 ohmic loss이다. 고전류 영역은 물질전달저항이다. 물질전달저항의 지배를 받는 구간에서 수소 발생량은 민감하게 작용할 수 있다. 음극확산층을 통해 들어오는 연료는 액상이고, 전극표면에서 음극확산층을 통해 나가는 수소는 기상이다. 이 두 개의 다른 상이 물질전달저항에 영향을 주게 되고, 그 영향으로 물의 이동이 저항을 받게 되고 보로하이드라이드이온의 crossover 역시 방해받게 된다.

결론

세 가지 단위전지 운전 조건이 각각 보로하이드라이드이온의 crossover에 어떠한 영향을 주는지 그 경향성을 살펴보았다. 운전온도는 crossover를 제어하는데 부정적인 영향을 미치지만 성능을 향상시키는 중요한 역할을 하고, 연료농도는 저전류영역에서는 crossover를 지배하는 변인으로 작용하지만 고전류영역에서는 연료농도뿐만 아니라 음극부반응의 결과로 생겨나는 수소발생량이 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 메탄올의 농도차가 crossover에 영향을 미치는 주요 변수인 DMFC의 crossover와는 달리 물과 수소발생량 등이 연료농도, 작동온도, 작동전류밀도의 조건에 영향을 받아서 보로하이드라이드이온의 crossover에 지배적인 영향을 미친다.

감사

본 연구는 산업자원부 연료전지 핵심원천기술개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Z.P. Li, B.H. Liu, K. Arai, S. Suda, J. Electrochem. Soc. **150**, A868-A872 (2003).
2. Z.P. Li, B.H. Liu, K. Arai, K. Asaba, S. Suda, J. Power Sources **126**, 28-33 (2004).
3. T. Schultz, K. Sundmacher, J. Power Sources **145**, 435-462 (2005).
4. B. Gurau, E.S. Smotkin, J. Power Sources **112**, 339-352 (2002).
5. M.H. Atwan, C.L.B. Macdonald, D.O. Northwood, E.L. Guenge, J. Power Sources **158**, 36-44 (2006).
6. S. Amendola, P. Onnerud, M. Kelly, P. Petillo, S. Sharp-Goldman, M. Binder, J. Power Sources **84** (1), 130 (1999).
7. Z. Samec, A. Trojanek, J. Langmaier, J. Electrochem. Soc. **144**, 4236-4242 (1997).
8. P. Argyropoulos, K. Scott, W.M. Taama, Electrochimica Acta **44**, 3575-3584 (1999)

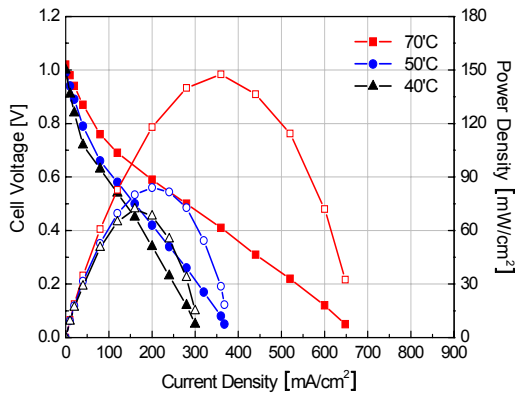


Figure 1. Polarization curves for fuel concentration NaBH₄:NaOH=15:5(wt%)

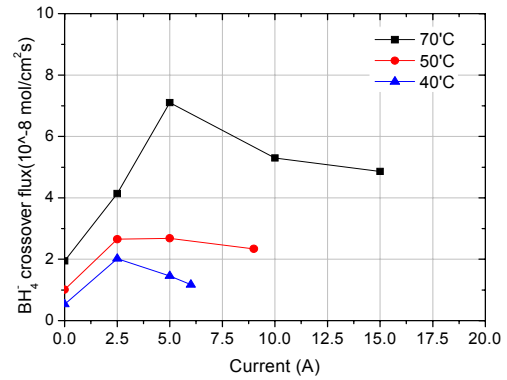


Figure 2. Borohydride ion crossover flux for NaBH₄:NaOH=15:5(wt%)

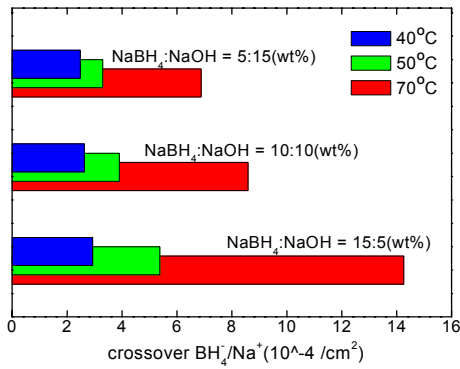


Figure 3. Borohydride ions over Sodium ions passed electrolyte membrane with different cell concentrations and different operating temperatures at 5A

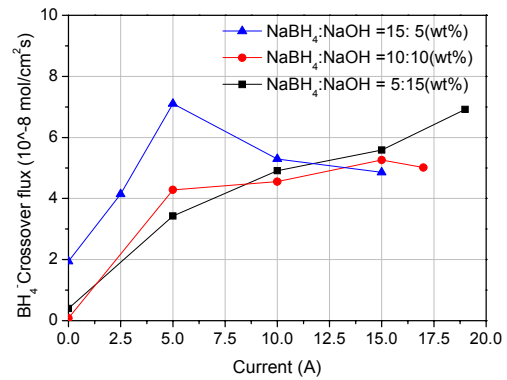


Figure 4. Borohydride ion crossover flux with three different fuel concentrations at 70°C

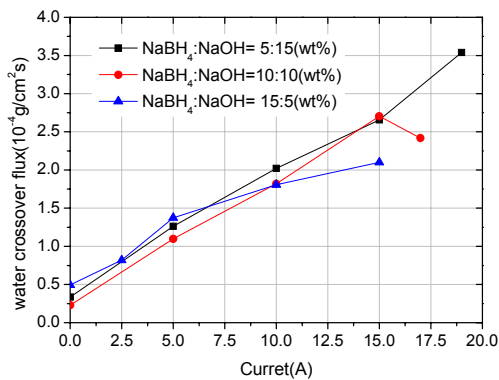


Figure 5. Water crossover flux with three different fuel concentrations at 70°C

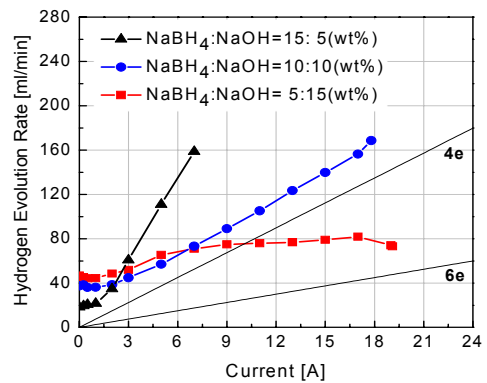


Figure 6. Hydrogen evolution rates with different fuel concentrations at 70°C