

연료농도 변화에 따른 직접보로하이드라이드 연료전지 성능 연구

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

Study of borohydride concentration effects 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

연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 직접 전환하여 전기를 발생시킴으로 효율이 carnot 기관을 따르는 열기관 보다 효율이 높고, 발전 후 물질이 친환경적인 미래형 에너지원이다. 연료전지의 대표적인 종류로 고분자전해질연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), 알칼라인연료전지 (Alkaline Fuel Cell), 인산형연료전지 (Phosphoric Acid Fuel Cell)등이 있다. 이러한 연료전지들은 모두 수소기체를 연료로 사용하는데 수소기체의 안전성과 운반, 이동의 비효율성, 낮은 단위부피당 전력밀도 등의 문제로 초소형 휴대용 기기의 전원으로 사용하는 것에 부적합하다. 수소기체가 아닌 연료를 사용하는 연료전지로는 직접메탄올연료전지(Direct Methanol Fuel Cell)가 있는데 메탄올을 연료로 사용함으로 수소기체가 갖는 단점들을 보완할 수 있으므로 활발히 연구 되고 있다. 하지만 낮은 전지전압 (1.21V), 메탄올산화반응의 낮은 활성 및 연료의 crossover등 직접메탄올 연료전지의 성능을 낮추는 원인 때문에 이를 대체할 수 있는 연료전지에 대한 연구가 부각되고 있다. 직접보로하이드라이드연료전지(Direct Borohydride Fuel Cell)는 직접보로하이드라이드연료전지는 보로하이드라이드용액을 연료로 사용하는 연료전지로서 직접메탄올 연료전지보다 높은 전지전압(1.64V), 높은 전류밀도를 나타내며 구리나 니켈 등의 비귀금속 촉매의 사용으로도 우수한 성능을 나타낸다. 하지만 음극부반응인 수소발생반응에 의해서 발생하는 수소기체에 의한 영향으로 물질전달저항이 생길 수 있고, 보로하이드라이드가 음극산화반응 이외의 반응에 사용되므로 연료이용률을 낮춘다. 이러한 수소발생반응 때문에 음극 촉매와 연료의 농도 조건이 전지 성능과 연료이용률에 미치는 영향이 크다. 본 연구는 세 가지 귀금속 촉매를 사용하여 서로 다른 보로하이드라이드 농도 조건에서 전지의 성능과 연료이용률을 통해서 직접보로하이드라이드연료전지에 적합한 촉매와 농도 조건을 찾았다.

이론

연료전지의 성능에 영향을 주는 요소로 먼저 음극 촉매층을 들 수 있다. 음극 촉매층으로 사용된 촉매의 활성에 따라 전지의 반응속도가 빨라지기도 하고 느려지기도 한다. 촉매의 음극산화반응에 대한 활성뿐만 아니라 직접보로하이드라이드 연료전지의 경우에는 음극부반응인 수소발생반응에 대한 활성도 전지 성능에 영향을 미치게 된다. 아무리 음극산화반응에 대한 활성이 좋더라도 수소발생반응에 대한 활성이 더 높다면 연료의 소모는 매우 빠르지만 전지의 성능은 크게 좋지 않을 것을 예상할 수 있다. 직접보로하이드라이드 연료전지는 연료의 점도가 높기 때문에 촉매층의 두께도 전지 성능에 영향을 준다. 촉매 로딩량이 같더라도 촉매층이 두꺼울수록 연료의 공급이 어렵기 때문에 성능이 저하될 수 있다. 촉매층을 얇게 하기 위해서 귀금속만을 사용한다면 전자를 받아주는 역

할을 하는 탄소층의 부재로 성능이 약화될 가능성이 있다. 연료의 농도 역시 중요하다. 연료로 사용되는 보로하이드라이드나트륨은 산성과 중성 환경에서는 촉매 없이 자연적으로 수소를 발생시킨다. 그렇기 때문에 염기 환경을 만들어 주기 위해서 사용되는 수산화나트륨의 농도도 중요하다. 보로하이드라이드나트륨의 농도도 전지 성능에 영향을 미치는데 농도가 높을수록 전지의 성능이 향상될 것이라는 예상을 할 수 있지만 보로하이드라이드나트륨의 농도가 높을수록 수소발생도 많아지게 되므로 전지 성능을 저하시킬 수 있다. 또한 보로하이드라이드 crossover 현상은 보로하이드라이드나트륨의 농도가 높을수록 많이 나타나므로 이러한 작용도 전지 성능에 영향을 줄 수 있다. 연료의 공급 속도는 높을수록 많은 연료를 공급하기 때문에 전지의 성능 향상에 도움을 줄 수 있지만 촉매층의 유실을 가져올 수 있고 보로하이드라이드 crossover 현상을 증가시킬 수 있기 때문에 실제 전지를 작동 시킬 때에는 그에 적절한 공급 속도를 찾는 것도 전지 성능 향상에 필요한 일이다. 연료이용률은 음극산화반응에 사용된 연료와 수소발생반응에 사용된 연료의 양을 이용하여 전체 사용된 보로하이드라이드 이온 가운데 음극산화반응에만 사용된 연료의 양을 계산하여 구하였다.

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. H^+ form의 Nafion-115 를 Na^+ form Nafion-115로 바꾸기 위해서 70°C 에서 세 시간동안 NaOH 3M 용액에 담근 후 증류수로 세척한다. 전처리가 완료된 전해질 막은 상온에서 증류수에 넣어 보관하였다. 양극은 전해질 막 위에 5wt% Nafion 용액을 촉매분말(Pt/C)과 혼합한 후 $0.4\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ 의 양을 분사하여 제작하였다. 음극은 양극이 제조된 전해질 막의 반대편에 세 가지 귀금속을 각각 사용해서 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 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°C 로 가습된 산소를 $200\text{ml}/\text{min}$ 으로, 음극 쪽에는 열선을 통하여 70°C 로 가열된 연료 용액을 $10\text{ml}/\text{min}$ 으로 공급하고, 단위전지의 운전온도는 센서를 통해 70°C 로 유지하였다. 또한 양극에 공급되는 가습된 산소의 온도는 센서를 통해 75°C 로 유지하였다. 구성된 단위 전지를 통해 동일한 조건에서 음극 촉매의 종류와 음극 연료의 농도를 변화시켜 각각에 대한 성능을 측정하였으며, 음극에서 부반응 결과 생성되는 수소기체의 발생량을 수소용 유량계를 이용하여 측정하였다.

결과 및 토론

세 가지 촉매 가운데 Pd/C의 경우는 보로하이드라이드의 농도가 2 wt.%일 때에는 연료 내 보로하이드라이드 이온의 양이 적기 때문에 충분한 양의 음극산화반응물의 공급이 힘들어서 전지의 성능이 낮게 나타난다. 5 wt.%의 경우에는 네 가지 농도 조건 가운데서 성능이 가장 높게 나타난다. 보로하이드라이드의 농도가 높아지는 10 wt.% 조건에서는 성능이 5 wt.% 보다 낮아지고, 15 wt.% 농도를 사용하면 전지의 성능이 더 저하되는 것을 확인할 수 있다. Pd/C 촉매를 사용했을 때의 연료이용률을 보면, 연료내 보로하이드라이드 농도가 낮을수록 연료이용률이 높은 것을 알 수 있다. 이것은 연료이용률에 영향을 미치는 요인 가운데 하나인 수소발생량의 영향과 고농도에서 높아지는 보로하이드라이드 crossover에 의한 영향으로 여겨진다. 낮은 전류 밀도 영역에서는 네 가지 농도 조건의 경우 비슷한 경향을 보이지만, 높은 전류 밀도 영역에서는 그 차이가 커져서 7 A에서 2 wt.%의 연료를 사용한 경우 연료이용률이 70 %를 보이는 반면 15 wt.%의 연료를 사용한 경우는 25 %로 나타난다.

Pt/C 촉매의 경우 세 가지 촉매를 사용한 단위 전지들 가운데 가장 좋은 성능을 보인다. 2 wt.%의 연료 조건에서는 전류밀도가 200 mA/cm^2 인 지점에서 I-V 곡선이 갑자기 기울기가 낮아진다. 이러한 현상은 Pd/C 촉매를 사용했을 때처럼 연료 내에 존재하는 보로하이드라이드 이온의 양이 음극산화반응에 필요한 양을 충족시키지 못했기 때문으로 여겨진다. 5 wt.% 용액을 사용하면 성능이 향상되고, 10 wt.% 연료를 사용할 때 최대 성능을 나타낸다. 그러나 15 wt.% 용액을 사용하면 성능이 감소하는 현상을 보이고, 전류밀도 600 mA/cm^2 근처에서 물질전달저항 현상이 나타나는 것을 I-V 곡선을 통해 확인 할 수 있다. 음극부반응인 수소발생반응에 의해 생겨난 수소기체방울들이 연료의 원활한 공급에 방해가 되기 때문이다. Pt/C 촉매의 경우는 단위 전지의 성능도 세 가지 촉매 가운데 가장 높지만 수소발생량도 가장 많다. 15 wt.% 보로하이드라이드 용액을 사용한 경우에는 고전류영역에서도 연료이용률이 25 %를 넘지 못하고 있다. Pd/C 촉매의 연료이용률 곡선과 다르게 Pt/C 촉매의 경우는 저전류영역에서부터 연료이용률차이가 난다. 주목할 만 한 것은 2 wt.% 용액을 연료로 사용한 경우 5 A에서 81 %의 연료이용률을 나타낸다는 것이다. 이때 전지 성능은 160 mW/cm^2 로 높은 전지 성능을 나타내고 있다.

Au/C의 경우는 연료의 농도가 높을수록 전지의 성능이 향상된다. 수소발생량이 적기 때문에 기체방울에 의한 물질전달저항이 전지 성능에 크게 영향을 미치지 않는 것이다. 수소발생량이 적은 반면 전지의 성능 역시 세 가지 귀금속 가운데 가장 낮게 나타났다. 적은 수소발생량에도 불구하고 연료이용률이 가장 높지 못한 것은 바로 Au/C 촉매를 사용한 경우 성능이 다른 두 촉매에 비해서 매우 낮기 때문이다.

결론

세 가지 촉매를 사용하여 서로 다른 농도 조건에서 전지의 성능과 연료이용률을 살펴 보았다. 연료 농도가 높을수록 세 귀금속 모두 전지 성능이 저하되면서 연료이용률이 낮아지고 연료 농도가 낮을수록 연료이용률이 높아지는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 각각의 귀금속의 최대 성능을 보이는 농도 조건의 각각 달랐다. 이러한 현상은 각각의 촉매의 음극산화반응에 대한 활성, 수소발생에 대한 활성에 영향을 받기 때문이다. 또한 발생한 수소기체의 물질전달저항에 의해서도 영향을 받는다. 적은 수소발생량으로 높은 전지 성능을 나타내는 촉매와 농도 조건은 Pt/C 음극 촉매를 사용하여 2 wt.% 보로하이드라이드 연료를 주입시켰을 때로 나타났다. 5 A에서 160 mW/cm^2 의 성능을 보이며 연료이용률이 81 %를 보이고 있다.

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. A. Oedegaard, C. Hebling, A. Schmitz, S. Møller-Holst, R. Tunold, J. Power Sources **127**, 187-196 (2004).
4. S. Amendola, P. Onnerud, M. Kelly, P. Petillo, S. Sharp-Goldman, M. Binder, J. Power Sources **84**(1), 130 (1999).
5. M.H. Atwan, C.L.B. Macdonald, D.O. Northwood, E.L. Guenge, J. Power Sources **158**, 36-44 (2006).
6. M. Kubokawa, M. Yamashita, K. Abe, Denki Kagaku **36**, 788 (1968).

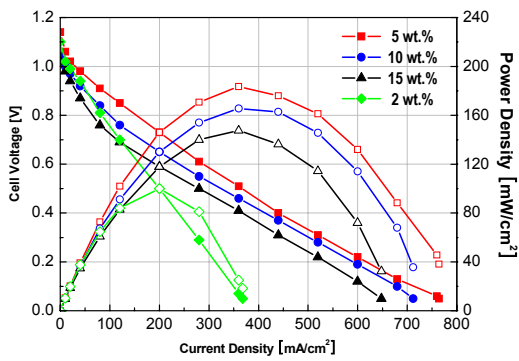


Figure 1. Polarization curves for Pd/C as an anode catalyst.

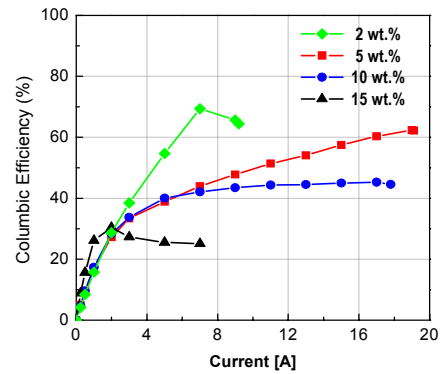


Figure 2. Columbic efficiencies for Pd/C as an anode catalyst.

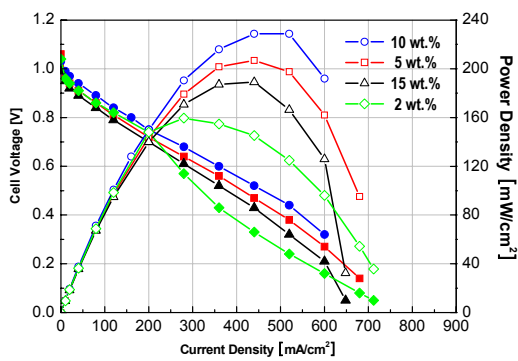


Figure 3. Polarization curves for Pt/C as an anode catalyst.

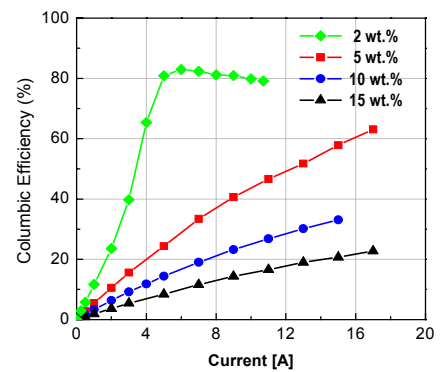


Figure 4. Columbic efficiencies for Pt/C as an anode catalyst.

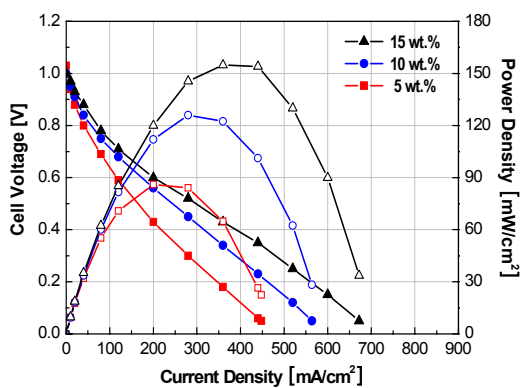


Figure 5. Polarization curves for Au/C as an anode catalyst.

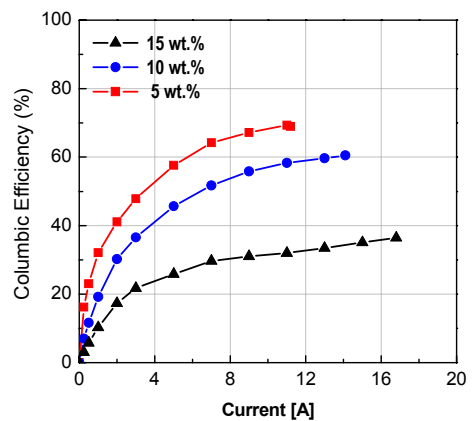


Figure 6. Columbic efficiencies for Au/C as an anode catalyst.