

이동전원용 직접 붕소 연료전지 개발

양태현*, 이정우, 박진수, 이원용, 김창수

Development of the Direct Borohydride Fuel Cell for Portable Power Source

Tae-Hyun Yang, Jung-Woo Lee, Jin-Soo Park, Won-Yong Lee, Chang-Soo Kim

Abstract The fuel cells for portable application are attracted using a liquid fuel such as methanol and chemical hydride solutions. Recently, DBFC (Direct Borohydride Fuel Cell) is a candidate for power of portable electronic devices. In this work, the anion exchange membrane and non-precious catalyst for the DBFC were concerned. Anion-exchange membrane was fabricated by amination of polysulfone followed chloromethylation. Non-precious catalysts such as raney-Ni and Ag were used as an anode and cathode catalyst. The optimum conditions of catalyst slurry mixing and MEA fabrication were developed. The single cell performance using anion exchange membrane and non-precious catalyst was evaluated and the results were compared with cation exchange membrane (Nafion membrane) and precious catalysts.

Key words Direct borohydride fuel cell(직접붕소 연료전지), Sodium Borohydride, Anion exchange membrane(음이온 교환막), Catalyst(촉매)

* 한국에너지기술연구원
 ■E-mail : thyang@kier.re.kr ■Tel : (042)860-3572 ■Fax : (042)860-3104

1. 서론

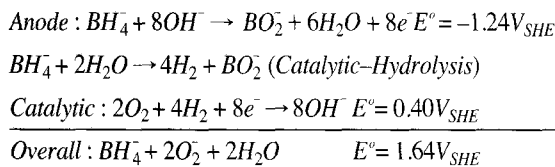
연료전지는 전기 화학적 반응을 통해 연료가 가지고 있는 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치로서 저온에서 효율이 매우 높은 장점이 있다. 또한 전해질의 재료에 따라 다양한 종류가 있으며, 작게는 수 와트에서 크게는 메가와트 단위까지 매우 광범위한 용도로 쓰일 수 있다. 연료전지 가운데, 수소화붕소나트륨(NaBH₄)를 산화 연료로 사용하는 직접 붕소화물 연료전지(Direct Borohydride Fuel Cell, DBFC)의 경우 산화 연료의 높은 에너지 밀도와 반응성으로 많은 관심을 받고 있으며, 산화 연료를 액체 형태로 사용하기 때문에 시스템이 간단하고 취급이 용이한 장점이 있다.

직접 붕소화물 연료전지는 1960년대 초반에 제안되었다. M. E. Indig와 R. N. Synder는 소결된 니켈을 산화극으로 사용하였으며, 200mA/cm²의 전류밀도에서의 산화전위는 Hg/HgO 기준전극에 대하여 -1.125V의 특성을 보였다.¹⁾ R. Jasinski는 Pt, Pd, Ni₂B전극의 활성을 분극특성과 단위전지의 성능을 통하여 비교하였고, Ni₂B 산화극, Pt 환원극, 석면 격리판으로 구성된 KBH₄/O₂ 단위전지는 100mA/cm²의 전류밀도에서 0.95V의 성능을 보였다. 두 연구에서 모두 BH₄⁻의 산화 효율(coulombic efficiency)을 낮추는 수소 발생이 관찰되었는데, 각각의 산화효율은 sintered Ni의 경우 40~49%, Ni₂B의 경우 70%였으며 낮은 산화 효율과 수소 발생은 BH₄⁻의 4전자 산화 반응을 이유로 하였다.

근래에 들어 S. C. Amendola 등은 Au와 Pt로 전기 도금한 산화극과 음이온교환 고분자막을 사용한 붕소화물 연료전지(Borohydride Fuel Cell)을 개발하였으며, 63mW/cm²의 성능을 보였다.²⁾

직접 붕소화물 연료전지에 대한 연구를 가장 활발하게 하고 있는 일본 Kogakuin 대학 S. Suda교수팀은 2003년의 논문에서 Zr-Ni 수소저장합금을 산화극 촉매로 양이온교환 고분자막인 Nafion 117을 전해질로 사용하였으며, 70°C에서 150mW/cm²의 성능을 보였다.³⁾

직접 붕소화물 연료전지의 산화극 반응, 환원극 반응, 전지 반응은 다음과 같으며 산화극 반응의 경쟁반응으로 가수분해가 일어난다.

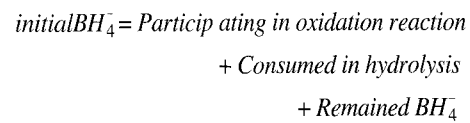


직접 붕소화물 연료전지는 수소화붕소이온(BH₄⁻)의 8전자 반응을 산화극 반응으로 이용하지만 자기-가수분해(self-hydrolysis)가 부반응으로 생기므로, 산화 효율을 높이기 위해 자기-가수분해를 효과적으로 억제해야 한다. 즉, 연료에 대한 산화 반응성이 높고 자기-가수분해의 반응성이 낮은 촉매 또는 전극에 대한 연구가 필요하다. 그리고 직접 붕소화물 연료전지는 양이온교환 고분자막을 이용하는 연구가 활발하게 진행되고 있지만, 양이온교환 고분자막을 사용할 경우 전달이온인 Na⁺의 이동도가 낮아 이온교환 고분자막 및 전극에서의 이온전도도가 낮아지기 때문에 OH⁻의 이동을 이용하는 음이온교환 고분자막에 대한 연구가 필수적이다.

본 연구에서는 강알칼리 용액에서 양이온교환 고분자막과 음이온교환 고분자막의 온도와 시간에 따른 이온전도도(ionic conductivity), 수분함유량(water content), 이온-교환능(ion-exchange capacity)의 변화를 측정하여 전달이온 변화에 따른 이온교환 고분자막의 특성을 파악하였다. 또한 촉매, 이온교환 고분자막, 전극 바인더를 변수로 하는 단위전지 실험을 통하여 최적의 직접 붕소화물 연료전지용 촉매 및 이온교환 고분자막의 형태를 제안하였다.

2. 실험

일정전류측정법으로 전해질의 BH₄⁻를 정량 산화시킨 후 전해질에 남은 BH₄⁻를 요오드산염 적정법(iodate method)을 사용하여 정량 분석하면 산화 반응이 일어나는 동안의 수소발생량의 계산이 가능하며, BH₄⁻의 산화효율을 알 수 있다. 또한 작업 전극에 따른 분극전위를 이용하여 작업 전극별 BH₄⁻의 산화반응성을 알 수 있다.



전자 효율(coulombic efficiency)의 경우 다음과 같은 방법으로 계산하였다. 만일 일정전류측정법으로 일정 전류(1A)를 작업 전극에서 BH₄⁻를 산화 시켰다면, 아래와 같은 식이 성립한다.

$$\begin{aligned} 1 \text{equivalence } e^- &= 96485C = 26.8Ah \\ 37.83g : 26.8Ah &= \left(\frac{\alpha}{\beta} \right) g : 1Ah \end{aligned}$$

(Molecular weight of NaBH₄ = 37.83g)

α = The quantity of consumed NaBH₄

β = Electron Process

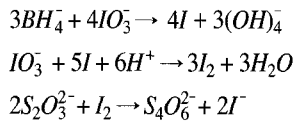
2.1 반-전지(Half-Cell)의 구성

작업 전극(working electrode)은 Ni foam에 PTFE을 바인더로 사용하여 40wt.% Pt/C, 40wt.% Au/C, 40wt.% Pd/C, Ni 촉매 1mg을 와시코팅 방법으로 담지 시켜 제조하였다. 전해질은 2M NaOH 용액에 0.1M, 0.5M, 1.0M NaBH₄로 조성을 달리하여 실험하였다. 기준전극으로는 포화 감홍 전극(SCE)을 사용하였으며, 상대전극로는 백금선을 사용하였다.

2.2 일정전류측정법 및 요오드산염 법

각각의 작업 전극은 전해질 200ml에 대해 일정전류측정법(chronopotentiometry)을 통하여 1A(Pt/C, Au/C, Pd/C) 또는 0.5A (Ni)로 1시간동안 산화 시킨다. 남은 용액 20ml을 채취하

여 용액의 조성에 BH₄⁻의 조성에 유효숫자를 맞추어 요오드산 칼륨(KIO₃)을 넣고, 적정량의 요오드화칼륨(KI)과 황산(H₂SO₄)을 넣은 후 치오황산나트륨(Na₂S₂O₃)을 이용하여 적정하였으며 적정 반응식은 다음과 같다.^{4,5)}



$$mg. \text{ of } NaBH_4 = (ml. \text{ of } KIO_3 \times normality - ml. \text{ of } Na_2S_2O_3 \times normality) \times 4.731$$

2.3 음이온 교환막 제조

음이온 교환막은 polysulfone(Psf)을 기저 재료로 이용하여 제조하였다. 우선 Psf 를 1,1,2,2-tetrachloroethane(TCE)에 용해시킨 후 chloromethyl methyl ether(CMME)과 ZnCl₂을 첨가하여 PSF를 chloromethylation시켜 석출시킨다. 석출된 chloromethylated polysulfone(CMPsf)을 DMAc, DMF, DMSO 또는 NMP과 같은 여러 유기용매에 용해시킨후 trimethyl amine(TMA), N,N,N',N' - tetramethyl hexanemethylene diamine(TMHDHA)를 이용하며 amination시킨다. 최종적으로 amination시킨 TMA-TMHDHA-CMPsf를 유기용매에 녹인후 casting하여 막을 제조한다.

2.4 MEA 제조 및 단위전지 성능 평가

본 연구에서 제조된 음이온 교환막과 상용 Astom™ Neosepta® AXE01과 상용으로 널리 쓰이는 양이온 교환막인 Nafion N-112를 전해질막으로 사용하였다. 촉매로는 연료극 촉매로는 40wt.% Pt/C와 40wt.% Au/C를 사용하였으며 공기극 촉매로는 40wt.% Pt/C 를 사용하였다. 그리고 저가 촉매의 가능성을 살펴보기 위하여 Raney-Ni, Ag/C를 연료극, 공기극 촉매로 각각 사용하였다. 촉매 loading 양은 1.7mg/cm²이였으며 전극 활성 면적은 10cm² 이었다.

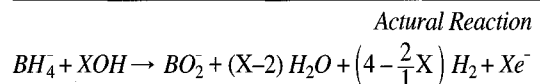
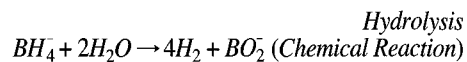
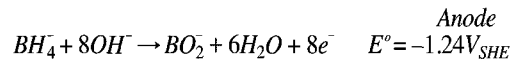
전극/전해질 막 접합체(MEA)는 기체확산층에 촉매 슬러리를 분사시킨 후 열간 압착법을 이용하여 제작 하였다. MEA 제조시 첨가되는 바인더의 종류에 따라 성능이 변하게 된다. 본

연구에서는 바인더 물질 Nafion ionomer, PTFE, AXE01 ionomer, CMPsf ionomer 를 사용하였다.

단위전지는 50~70℃ 범위에서 운전을 하였으며 연료공급은 순환펌프를 이용하여 연속적으로 공급하였으며 산소는 이용률 40%로 유지하며 100% 가습시켜 공급하였다. 연료로 10% NaBH₄(2M NaOH)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

BH₄⁻의 이상적인 산화 반응 기구는 아래의 식과 같은 8전자 산화 반응이다. 그러나 BH₄⁻의 특성상 경쟁반응인 가수분해가 일어나 산화 효율(coulombic efficiency)이 낮아지게 된다. 그러므로 실질적인 산화반응은 가수분해와 합쳐진 아래의 actual reaction 형태가 된다.



상용촉매 Au/C, Pt/C, Pd/C, Ni에 대한 실험 결과에 의하면, BH₄⁻의 산화효율(coulombic efficiency)인 actual reaction의 변수 x는 다음의 표 1과 같다.

BH₄⁻의 산화 효율 특성은 촉매별 특성보다 농도 의존성이 매우 큼을 알 수 있다. 상대적으로 낮은 농도의 BH₄⁻에서 높은 효율을 보였으며, 이는 가수분해의 [BH₄⁻]/[OH⁻] 의존성과 일치한다. 그림 1의 촉매별 산화 분극 특성을 살펴보면 1.0M NaBH₄에서 산화 분극전위는 Pt/C의 -0.6V_{SCE}, Au/C -0.15V_{SCE}, Pd/C 0.0V_{SCE}였다. 또한 Ni의 경우 보다 낮은 전류 밀도에서 0.4V_{SCE}을 나타내었다. 이는 산화 반응에 대해 Pt/C

Table 1. Coulombic efficiency of BH₄⁻ oxidation

Coulombic Efficiency				
1M NaOH	Pt/C	Au/C	Pd/C	Ni
0.1M NaOH ₄	7.10	7.42	7.00	6.63
0.5M NaOH ₄	4.97	5.10	4.55	4.53
1M NaOH ₄	4.32	4.23	4.32	4.12

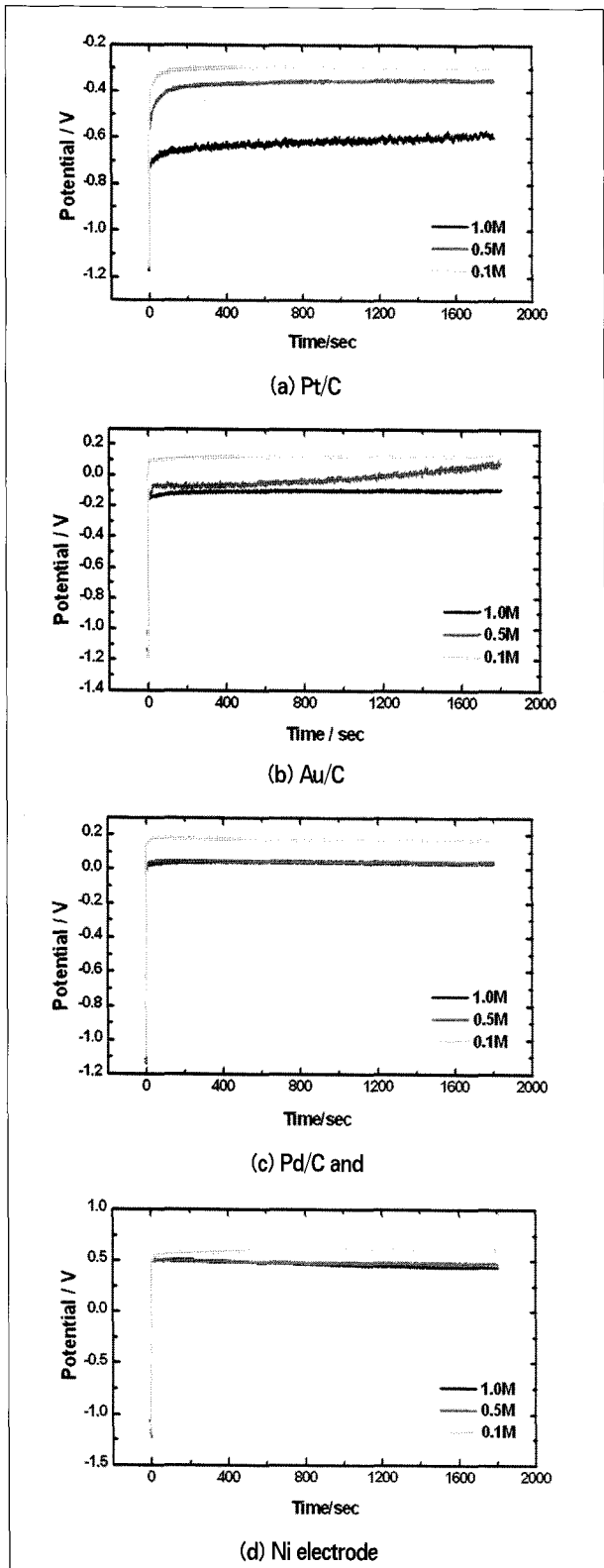


Fig 1. Chronopotentiogram of various concentration of NaBH₄ in 2M NaOH

가 다른 촉매들과 비교하여 우수하다는 것을 의미한다. Au/C와 Pd/C는 거의 비슷한 산화분극 전위를 보였으며, Ni의 경우는 비교적 높았다.

그림 2, 3, 4의 단위전지 실험결과 수치(OCV, 최대성능)를 나타내었다. 양이온교환 고분자막인 N-112를 직접 붕소화물 연료전지의 전해질로 사용하였을 경우 Na⁺의 낮은 이동도(mobility)로 단위전지의 저항분극이 커져 음이온교환 고분자막 AXE01을 전해질로 사용한 전지보다 낮은 성능이 예상되었으며, 그 결과 역시 83.76mW/cm²와 184.5mW/cm²로 음이온교환 고분자막을 전해질로 사용하였을 경우 더 높은 성능을 보였다. 그리고 음이온교환 고분자막을 사용한 경우 PTFE보다 이오노머(Ionomer)를 전극바인더로 사용하는 것의 단위전지가 성능이 높았으며, 그 원인은 전극내의 전극 바인더 분산에 의한 활성면적 증가와 이오노머(Ionomer)의 전극내 이온교환 통로로서의 역할에 기인한다.

단위전지 실험결과에서 OCV는 이론적인 OCV값인 1.64V보다 매우 낮았는데, 이것은 산화극에서 BH₄⁻의 직접산화반응(

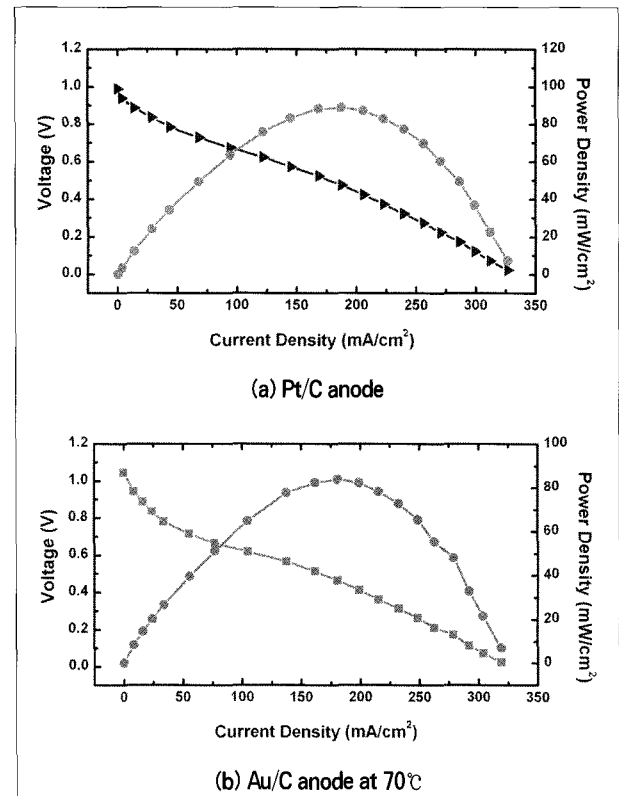


Fig. 2. Steady-state polarization and power density characteristics of a DBFC using N-112 membrane

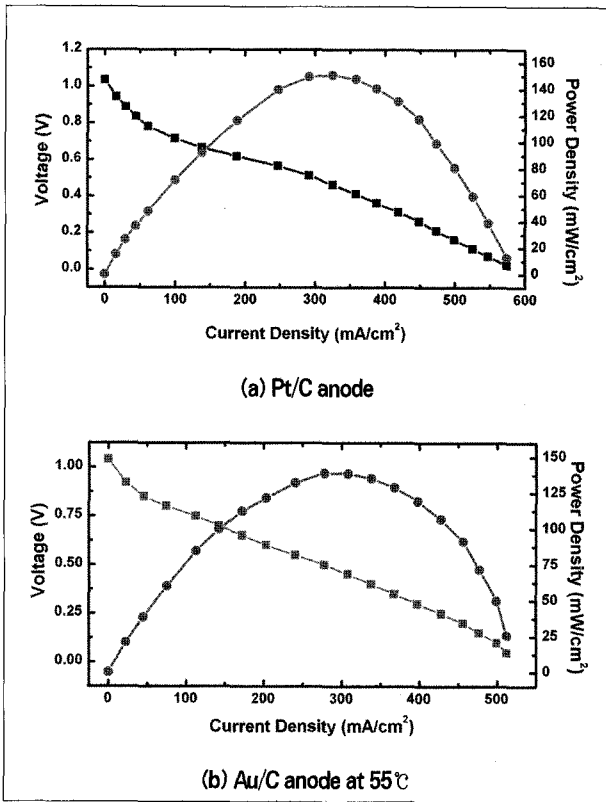


Fig. 3 Steady-state polarization and power density characteristics of a DBFC using AXE01 membrane, PTFE binder

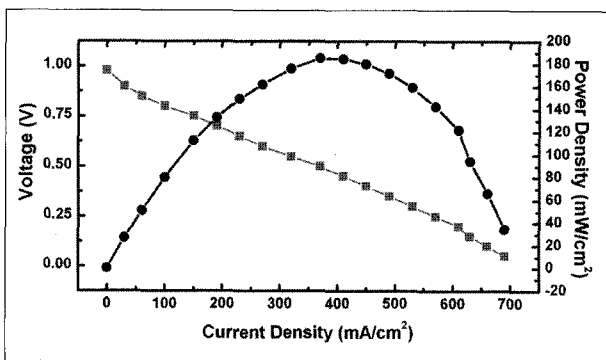


Fig. 4. Steady-state polarization and power density characteristics of a DBFC using AXE01 membrane, ionomer binder and Pt/C anode at 55°C (peak performance : 185 mW/cm²)

$E^0=1.241V$) 뿐만 아니라 Hads의 산화반응($E^0=0.828V$)이 일어난다는 것을 의미한다.

분극에 따라 수소발생 정도가 감소함을 알 수 있는데, 이는 산화극의 제한된 활성면적에서 분극에 따른 BH_4^- 의 산화반응 증가에 의한 자기-가수분해의 감소 그리고(또는) BH_4^- 의 분극에 따른 반응 중간물 Had의 화학반응(Tafel reaction)에 대한

산화반응(Had; Volmer reaction, H₂; Hyrovsky reaction) 비율 증가에 기인한다.

그림 5는 자체 개발한 음이온 교환막인 TMA-TMHDA-CMPsf 와 바인더로 PTFE 와 교환막 자체의 ionomer를 이용하여 제작된 MEA 의 성능을 보여주고 있다. PTFE 를 바인더로 사용하였을 경우 최대 성능이 0.74V에서 43.6mW/cm²의 출력을 보였으나 교환막의 ionomer 를 사용한 경우 0.45V에서 185mW/cm²의 성능을 보이고 있다. PTFE에 비하여 3배 이상의 성능 증가를 보이고 있다. 이 결과는 앞의 그림 3, 4와 동일한 경향을 보여 주고 있다.

그림 5에서 볼 수 있듯이 급격한 셀전압의 감소는 물질이동에 대한 과전압의 증가에 기인한 것으로 판단할 수 있다. 이 원인은 전극내에 첨가된 소수성 물질 PTFE가 연료로 사용되는 NaBH₄ 수용액의 공급을 방해하기 때문이다. 반면에 ionomer 를 바인더로 사용하게 되면 음이온 교환막의 특성상 강알칼리 용액에서 화학적으로 안정하며 PTFE에 비하여 연료의 공급이 원활하게 일어나며 OH⁻의 이온전도도가 크기 때문에 우수한 성능을 보이게 된다.

그림 6은 Raney-Ni산화극과 Ag/C 환원극을 사용한 단위 전지 실험 결과를 보여주고 있다. OCV는 1.05V, 최대성능은 23mW/cm²을 나타내었다. 일반적으로 알칼리 연료전지는 산성 물질을 전해질로 사용하는 연료전지에 비하여 산소의 환원 속도가 빠르며, Pt와 같은 귀금속이외에 Ni, Ag, 등과 같은 저

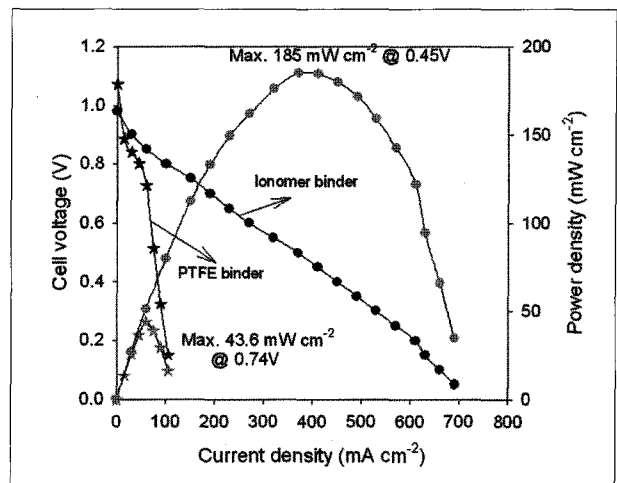


Fig. 5. Steady-state polarization and power density characteristics of a DBFC using TMA-TMHDA-CMPsf membrane, ionomer and PTFE binder and Pt/C anode at 55°C (peak performance : 185 mW/cm²)

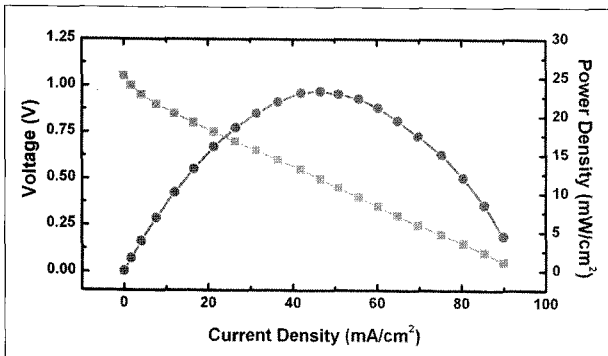


Fig. 6. Steady-state polarization and power density characteristics of a DBFC using N-112 membrane, ionomer binder and raney-Ni anode/ Ag/C cathode at 55°C (peak performance : 23 mW/cm²)

가 금속을 촉매로 사용할 수 있는 장점이 있다. 음이온 교환막을 사용한 DBFC는 고분자 전해질 연료전지 및 알칼리 연료전지의 우수성을 모두 취할 수 있는 장점이 있다. 그림 6에 나타난 결과는 Pt 및 Au를 촉매로 사용한 MEA 보다 성능은 훨씬 떨어지고 있다. 이는 MEA 제조 방법이 최적화 되지 않은게 주된 원인이다. DBFC의 성능 개선을 위하여 우선적으로 MEA 제조방법의 최적화가 필요하며 세부적으로 액체화산층 구조의 최적화, 촉매의 활성 개선등에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

3. 결론

직접 붕소화물 연료전지용 산화극 촉매 및 이온교환 고분자막에 관한 연구를 수행하였다. 이온교환 고분자막은 양이온교환 고분자막 N-112와 음이온교환 고분자막 AXE01, TMA-TMHDA-CMPsf 를 사용하여 MEA를 제작하였다. 그리고 단위전지 실험을 통하여 음이온 교환막 및 촉매들의 성능을 검증하였으며, 전지분극과 성능특성을 보았다.

BH₄⁻의 산화 효율 특성은 촉매별 특성보다 농도 의존성이 있었으며, 상대적으로 낮은 농도의 BH₄⁻에서 높은 효율을 보였다.

촉매별 산화분극 특성은 Pt/C 전극의 분극전위가 가장 낮았고, Au/C와 Pd/C는 거의 비슷한 산화 분극전위를 보였으며, Ni의 경우는 비교적 높았다.

음이온교환 고분자막 AXE01과 TMA-TMHDA -CMPsf을

직접 붕소화물 연료전지의 전해질로 사용하였을 경우의 최대 단위전지 성능은 185mW/cm²을 보였다.

Non-Pt전극(raney-Ni산화극과 Ag/C 환원극)을 사용하여 OCV는 1.05V, 최대성능 23mW/cm²을 얻었다.

후기

본 연구는 산업자원부 연료전지 핵심원천 기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- (1) M. E. Indig and R. N. Snyder, "Sodium Borohydride, An Interesting Anodic Fuel (1)", J. Electrochem. Soc., Vol 109, 1962, 1104-1105
- (2) S. C. Amendola, P. Onnerud, M. T. Kelly, P. J. Petillo, S. L. Sharp-Goldman, M. Binder, "A noble high power density, borohydride-air cell", J. Power Sources, Vol 84, 1999, pp. 130-133
- (3) Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, S. Suda, "A Fuel Cell Development for Using Borohydrides as the Fuel", J. Electrochem. Soc. Vol 150, 2003, pp. A868-A872
- (4) D. A. Lyttle, E. H. Jensen, W. A. Struck, "A Simple Volumetric Assay for Sodium Borohydride", Anal. Chem. Vol 24, 1952, pp. 1843-1844
- (5) C. M. Kaufman, B. Sen, "Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate : Effects of Acids and Transition Metals and their Salts", J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985, 307-313

양태현



1990년 한국과학기술원 재료공학과 공학사
1992년 한국과학기술원 재료공학과 공학석사
1996년 한국과학기술원 재료공학과 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 신에너지연구부 책임연구원
(E-mail : ihyang@kier.re.kr)

이정우



2003년 인하대학교 화학공학과 공학사
2006년 연세대학교 화학공학과 공학석사

현재 삼성전기 중앙연구소
(E-mail : cube5@hanmail.net)

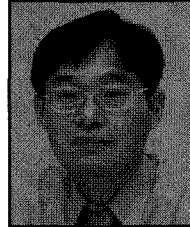
박진수



1998년 인하대학교 환경공학과 공학사
2000년 광주과학기술원 전기화학공학 공학석사
2004년 광주과학기술원 전기화학공학 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 신에너지연구부 선임연구원
(E-mail : park@kier.re.kr)

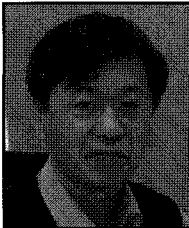
이원용



1983년 한국항공대학교 항공기계공학과 공학사
1985년 한국과학기술원 기계공학과 공학석사
1991년 한국과학기술원 기계공학과 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 신에너지연구부 책임연구원
(E-mail : wy82lee@kier.re.kr)

김창수



1977년 연세대학교 요업공학과 공학사
1980년 연세대학교 요업공학과 공학석사
1994년 한국과학기술원 재료공학과 공학박사

현재 한국에너지기술연구원 신에너지연구부 책임연구원
(E-mail : cskim@kier.re.kr)