

NaBH₄를 이용한 공기호흡형 수소연료전지에 대한 연구

김진호^{*}, 황광택^{*}

*한국세라믹기술원 이천분원

Planar, Air-breathing PEMFC Systems Using Sodium Borohydride

JINHO KIM^{*}, KWANGTAEK HWANG^{*}

*Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon Branch Institute
Icheon-si, Gyeonggi-do, 467-843 Korea

ABSTRACT

In a pursuit of the development of alternative mobile power sources with a high energy density, a planar and air-breathing PEMFCs with a new type of hydrogen cartridge which uses onsite H₂ generated from sodium borohydride (NaBH₄) hydrolysis have been investigated for use in advanced power systems. Two types of H₂ generation through NaBH₄ hydrolysis are available: (1) using organic acids such as sulphuric acid, malic acid, and sodium hydrogen carbonate in aqueous solution with solid NaBH₄ and (2) using solid selected catalysts such as Pt, Ru, CoB into the stabilized alkaline NaBH₄ solution. It might therefore be relevant at this stage to evaluate the relative competitiveness of the two methods mentioned above. The effects of flow rate of stabilized NaBH₄ solution, MEA (Membrane Electrode Assembly) improvement, and type and flow control of the catalytic acidic solution have been studied and the cell performances of the planar, air-breathing PEMFCs using NaBH₄ has been measured from aspects of power density, fuel efficiency, energy density, and fast response of cell. In our experiments, planar, air-breathing PEMFCs using NaBH₄ achieved to maximum power density of 128mW/cm² at 0.7V and energy efficiency of 46% and has many advantages such as low operating temperature, sustained operation at a high power density, compactness, the potential for low cost and volume, long stack life, fast star-up and suitability for discontinuous operation.

KEY WORDS : Air-breathing fuel cell(공기호흡형 연료전지), Chemical hydride(화학적 수소화물), NaBH₄(소듐보로하이드라이드), Stabilized NaBH₄ solution(안정화 NaBH₄ 용액), Catalytic solution(액상촉매)

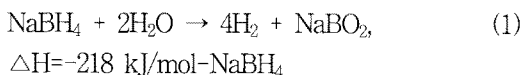
1. 서 론

소듐보로하이드라이드(NaBH₄)는 백색의 고체상

물질로서, 10wt% 이상의 높은 수소저장밀도와 보관/저장에 대한 안전성, 간단한 수소발생 시스템 등의 장점때문에, 현재 수소연료전지의 연료공급 장치로 활발한 연구가 진행중이다¹⁻¹³. NaBH₄의

[†]Corresponding author : jino.kim@kicet.re.kr

가수분해반응을 통한 수소발생은 발열반응이며, 반응식은 다음과 같다.



즉, 1몰의 NaBH₄는 2몰의 물과 반응하여 4몰의 수소가 발생하며, NaBH₄ 수소발생 반응속도는 Kr-eevov and Jacobson 식(반응식 2)에 따르면 pH와 온도에 대한 함수관계를 갖게된다¹⁴⁾.

$$\text{Log}t_{1/2} = \text{pH} - (0.034T - 1.92) \quad (2)$$

(t_{1/2} : NaBH₄ 반감기)

반응식 2에서, 용액의 pH의 조절은 NaBH₄의 수소저장특성에도 영향을 주지만, NaBH₄ 분해반응, 즉 수소발생 반응속도에 대한 제어가 가능하다는 것을 알 수 있다.

따라서 수소연료전지의 수소공급장치로 활용하기 위한 NaBH₄의 수소발생연구는 두 가지 방향으로 진행된다. 첫 번째 방법은 pH가 높은 알칼리용액에 NaBH₄를 용해시켜 가수분해 반응에 필요한 활성화에너지를 증가시킴으로써 안정한 용액상태(stabilized NaBH₄ solution)로부터 촉매 주입을 통하여 수소를 발생시키는 방식이다. 촉매는 Pt³⁾, Ru^{1,12)}, Ni-based alloy^{4,5,10,11)}, Co-based alloy^{5,10-12,18)} 등과 같은 전이금속계가 주로 보고되고 있다. 이와 같은 안정화 NaBH₄ 용액을 이용한 방식은 고체 촉매와의 접촉을 통한 수소발생 속도와 양에 대한 제어가 용이하다는 장점을 갖지만, 반응 부산물인 NaBO₂가 촉매표면에 침전되면서 수소발생반응을 저해시키는 문제점이 보고되고 있다.

두 번째 NaBH₄를 통한 수소발생 방식은 분말(powder) 혹은 입자(granule) 형태의 고체 NaBH₄에 acetic acid(초산), malic acid(사과산)¹⁵⁾, hydrochloric acid(HCl)¹⁶⁾와 같은 산성 용매 주입, 즉 액상촉매 반응을 통한 수소발생 방식이다. SEIKO 사의 발표자료에 따르면 산성 용매 공급량 조절을 통하여

수소발생 속도 제어가 가능하며, 높은 수소에너지 밀도 확보가 가능할 것으로 보고하고 있다¹⁵⁾.

본 연구에서는 NaBH₄ 수소발생에 대한 2가지 방식(1. 안정화 NaBH₄ 용액방식, 2. 고체 NaBH₄ 방식)을 이용한 공기호흡형 마이크로 수소연료전지(passive micro PEMFC)에 대한 수소연료 카트리지로서의 가능성을 확인하였다. 공기호흡형 마이크로 연료전지는 연료펌프, 리사이클러(recycler) 등 주변장치를 사용하지 않기 때문에 시스템 소형화, 에너지손실 최소화, 공기호흡형(air breathing) 방식을 통한 효과적인 열방출 등과 같은 장점을 가지지만, 기존 수소저장방식(고압가스저장, 액화수소저장, 고체수소화물저장)을 이용한 수소연료 카트리지의 낮은 무게당/부피당 에너지효율이 시스템개발에 큰 장애요인으로 인식되고 있다. 따라서 NaBH₄를 이용한 두가지 방식의 수소저장-발생에 관한 평가 및 공기호흡형 마이크로 연료전지를 연결한 전기화학 성능을 평가하였다.

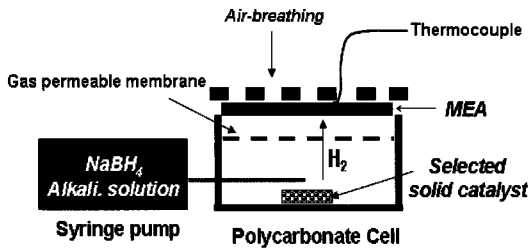
2. 실험방법

2.1 NaBH₄를 이용한 수소발생

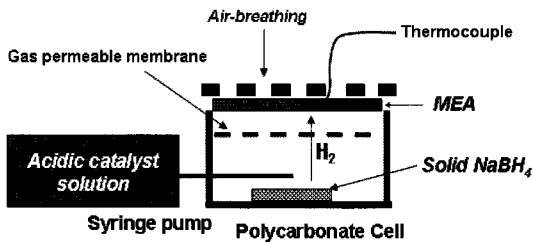
본 실험에서는 sodium borohydride(NaBH₄, Ven-Pure AF granules 98+, ALDRICH), sodium hydroxide(NaOH, 98-, SAMCHUN PURE CHEM.), sulfuric acid(H₂SO₄, J.T.BAKER), sodium hydrogen carbonate(NaHCO₃, JUNSEI), acetic acid(CH₃COOH, Glacial, J.T.BAKER), and malic acid(C₄H₆O₅, ALDRICH)가 사용되었다. 안정화 NaBH₄ 용액은 NaBH₄를 3wt% NaOH 용액(pH=14)에 녹여서 제조하였으며, NaBH₄의 농도는 15wt%, 용액의 수소저장밀도는 3.3wt%에 이른다. 안정화 NaBH₄ 용액을 이용한 수소발생반응에 사용되는 촉매는 60wt% Pt-Ru(1:1 a/o) 담지체이며, carbon cloth에 도포되어 전극형태로 사용된다. 촉매극의 크기는 1cm X 1cm 이다. 고체 NaBH₄의 수소발생반응에 사용되는 유기산 용매는 D.I. water에 acidic media를 녹여서 제조하였다.

2.2 Planar, Air-breathing NaBH_4 -PEMFC

NaBH_4 가수분해반응을 통하여 발생된 수소는 공기호흡형 평판형 수소연료전지(air-breathing, planar PEMFC)에 공급된다. Fig. 1은 본 실험에서 사용된 공기호흡형 NaBH_4 -PEMFC 시스템 개략도이다. Fig. 1(a)는 안정화 NaBH_4 용액을 이용한 공기호흡형 연료전지를 보여주고 있다. Syringe pump(KD Scientific Co.)를 이용하여 안정화 NaBH_4 용액(15wt%)이 정량으로 셀 하단부에 설치된 Pt-Ru 촉매극에 주입되면서 수소가 발생된다. 발생되는 수소는 GORE 사의 gas permeable membrane(microporous expanded PTFE membrane, hydrophobic, thickness : $0.1\ \mu\text{m}$)을 거쳐서 MEA(membrane-electrode assembly)의 anode 부에 공급되면 전기화학 반응이 발생한다. Fig. 1(b)는 고체 NaBH_4 를 이용한 공기호흡형 PEMFC 시스템을 보여준다. Syringe pump를 이용하여 유기산 용액촉매가 고체 NaBH_4 에 정량 공급되면서 수소가 발생하고, 발



(a) Stabilized NaBH_4 solution with selected solid catalyst



(b) Solid NaBH_4 with catalytic acidic solution

Fig. 1 Schematic diagram of Planar, Air-breathing NaBH_4 -PEMFC.

생되는 수소는 MEA의 anode 부에 공급되면서 전기화학 반응이 시작된다.

연료전지 셀 테스트는 electronic load(PLZ7 OUA)를 이용하여 정전압(constant voltage)과 정전류(constant current) 모드에서 수행되었으며, MEA의 외부로 노출된 cathode 표면에 thermocouple이 설치되어 셀 표면온도(cathode skin temperature)가 측정되었다.

실험에 사용되는 MEA 크기는 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ 이며, CCM(catalyst-coated membrane) 방식으로 자체 제작되었다. CCM 제조는 먼저 필름 위에 촉매 슬러리를 도포(casting)하고, 열간압착(hot-pressing)을 통하여 고분자막에 전사(transfer)하여 제조한다. 실험에 사용된 고분자 막은 Nafion 112이며, Pt black(johnson matthey co.)이 anode/cathode의 촉매로 사용되었다. 촉매 슬러리는 Pt black과 이오노머(ionomer)를 D.I. water에 혼합하여 ultra sonic으로 교반하여 제조하였다. CCM의 양쪽 면에 발수처리된 carbon paper(SGL co.)를 설치하고 130°C 에서 열간압축하여 MEA를 제작하였다. 전류집진체는 au-coated 304 stainless-steel mesh (thickness : 0.35mm , strand width : $<0.25\text{mm}$, open area : 60%)를 사용하였으며, 접촉저항 최소화를 위하여 MEA에 100°C 열간압축하여 부착하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 PtRu 촉매극을 통한 안정화 NaBH_4 용액 수소발생

Fig. 2는 15wt% NaBH_4 안정화 용액과 PtRu 촉매극의 반응을 통하여 발생되는 수소를 이용한 공기호흡형 PEMFC 셀의 open circuit voltage (OCV) 경향을 보여주고 있다. NaBH_4 용액의 공급 속도는 4cc/hr 이다. Fig. 2 결과에서 NaBH_4 공급 이후 1분 이내에 OCV는 0.9V 에 도달 및 안정화되는 거동을 보이며, 이때 셀 표면온도(cathode temperature)는 28°C 영역으로 주변온도보다 약 1°C - 2°C 상승하는 것을 확인하였다. 따라서 NaBH_4 용액이 공급되면서 PtRu 촉매극에서 즉각적인 수

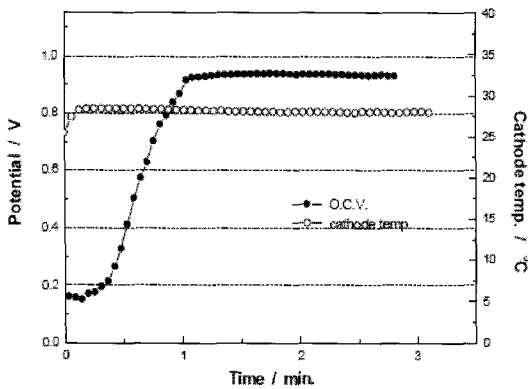


Fig. 2 The Open Circuit Voltage (OCV) and the Cathode temperature of Air-breathing NaBH₄-PEMFC.

소발생반응이 일어나는 것을 알 수 있다. 기존의 보고에서 air-breathing DMFC 시스템은 고농도 메탄올의 크로스오버(crossover) 및 연소반응에 의한 0.6V 미만의 OCV와 45°C 이상의 셀 표면온도가 나타나는 결과에 비교할 때, NaBH₄-PEMFC 시스템에서는 수소 연료의 멤브레인을 통한 크로스오버 현상이 일어나지 않기 때문에 셀 온도의 증가가 나타나지 않는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 공기호흡형 NaBH₄-PEMFC 시스템의 모바일 전자기기의 전력원으로서의 높은 에너지밀도와 상온/상압 작동에 대한 가능성을 보여주고 있다.

Fig. 3은 공기호흡형 NaBH₄-PEMFC 시스템에 대한 정전압(constant voltage, CV) 모드에서의 출력거동을 보여준다. NaBH₄ 용액 공급 후 1분간의 OCV 유지시간 후 0.7V의 전압을 인가(load)하였으며, 15wt% NaBH₄ 용액의 공급속도는 4cc/hr 이다. 결과에서, 셀 출력은 전압을 인가하면서 곧바로 최대 출력의 90% 이상까지 도달하였으며, 100mW/cm² 이상의 출력밀도가 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있다. 특히, cathode에 공기 투과도(air permeability)가 증가된 GDL(gas diffusion layer)을 사용하는 경우(Fig. 3에서 Modified GDL로 표시) 출력이 증가하며, 최대 123mW/cm²에 도달하였다. 셀 표면온도는 높은 출력밀도가 발생함에도 불구하고 작동기간 내내 45°C 영역을 유지하고 있다.

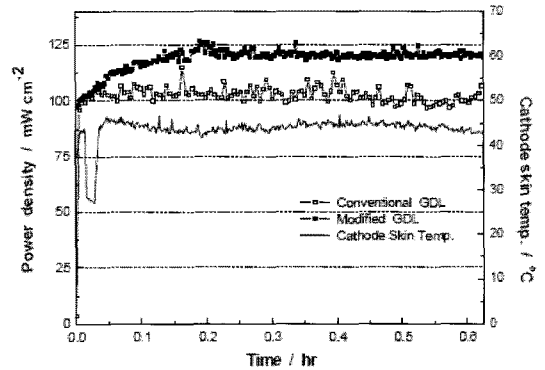


Fig. 3 Effect of cathode GDL on the power densities and the cathode temperature (Feeding rate of stabilized NaBH₄ sol. (15wt%) : 4cc/hr).

일반적으로 MEA 성능은 촉매(층) 설계, 촉매층과 멤브레인 계면 특성, 확산층 설계 등 다양한 변수에 영향을 받으며, 따라서 공기호흡형 NaBH₄-PEMFC 시스템에 대한 MEA 개발이 성능 향상에 기여할 것으로 예측된다.

모바일 전자기기의 전력공급장치로서 주요한 설계 인자는 시스템 ON/OFF 에 대한 제어(반응) 특성이다. 연료제어를 담당하는 BOP(balance of plant)가 없는 passive, air-breathing 시스템에서 연료 공급이 중단되었음에도 지속적인 반응이 나타나거나, 연료 공급이 시작되었음에도 시스템 작동이 이루어지지 않는 현상은 에너지손실을 야기하고, 해결해야할 주요 문제점으로 부각되고 있다. Fig. 4는 공기호흡형 NaBH₄-PEMFC 시스템의 NaBH₄(15wt%) 용액의 공급/중단 효과를 보여주고 있다. 셀 출력은 정전압 모드(0.7V)에서 측정되었으며, NaBH₄ 용액 공급속도는 4cc/hr로 조절하였다. 부하(load) 상태에서 100mW/cm² 이상의 셀 출력이 유지되고, NaBH₄ 용액 공급이 중단됨에 따라 셀 출력이 급격하게 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 NaBH₄ 연료공급 제어에 대한 셀 출력 거동변화는 반복적이고 연속적으로 일어나는 것을 확인하였다. 이러한 공기호흡형 NaBH₄-PEMFC 시스템의 빠른 응답(response) 특성은 시스템 효율 향상에 영향을 주게 된다. 공기호흡형 NaBH₄-PEMFC 시

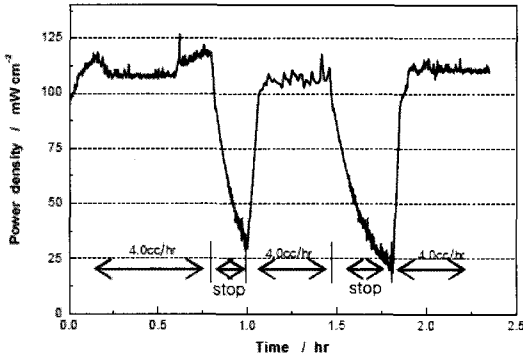


Fig. 4 The effect of the feeding rate a stabilized NaBH₄ solution on the cell power of NaBH₄-PEMFC.

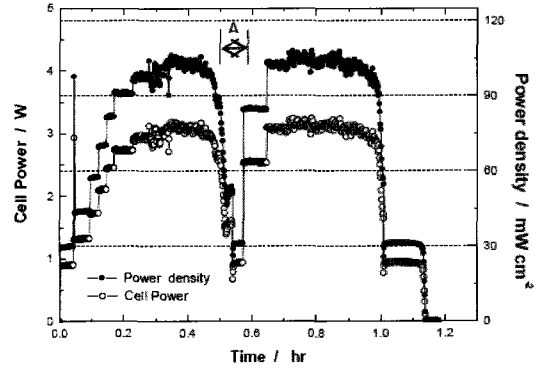


Fig. 5 The constant current test of air-breathing, planar 8 cells PEMFC using stabilized NaBH₄ solution.

시스템에 대한 정전압(0.7V) 측정 실험에서, faraday efficiency는 75%, energy efficiency는 46%로 측정되었다. 이 때 연료(NaBH₄) 변환효율(fuel conversion efficiency)은 100%, 이론전압은 1.2V로 가정하였다. 일반적으로 passive DMFC 시스템의 energy efficiency가 고농도의 메탄올의 크로스오버로 인하여 16%로 낮게 측정되는 것에 비교하며¹⁸⁾, 공기 호흡형 NaBH₄-PEMFC 시스템은 높은 에너지효율, 에너지밀도를 갖는 것을 알 수 있다.

기본적으로 연료전지는 1V 미만의 작동전압을 보이게 되며, 따라서 실제 cellular phone, MP3와 같은 전자기기로 사용을 위하여 DC/DC converter를 사용하여야 한다. 따라서 시스템 효율 감소가 발생하며, 이를 줄이기 위해서는 연료전지의 여러 개 셀을 직렬연결(series-connection) 높은 전압을 형성하여야 한다. 따라서 본 실험에서는 'banded membrane' 디자인으로 8 셀 planar MEA를 제작하여 테스트 하였다. Fig. 5는 8셀 MEA를 사용한 planar, air-breathing NaBH₄-PEMFC 시스템 정전류(constant current) 측정 결과이다. 실험에서 전체 8 셀 면적은 30cm²이며, NaBH₄(15wt%) 용액 공급속도는 5.5cc/hr ~6.5cc/hr 범위에서 조절하였다. 시간이 지남에 따라 인가 전류를 증가시켰으며, 175mA/cm² 에서 103mW/cm²의 최대출력밀도를 나타내고, 시스템 전체 출력은 3.1W에 도달하였다. 최대출력 도달 시점의 셀 표면온도(cathode temperature)

는 46°C 로 측정되었다. 그러나, Fig. 5의 A 구간에서 셀 출력이 급격하게 낮아지는 현상이 발생하였으며, 인가 전류를 제거하여 2분간 OCV 상태로 유지한 후 다시 전류를 인가하였다. 이러한 급격한 셀 출력 변동(강하) 현상은, 정전류 모드로 운전하면서 직렬로 연결된 8 개의 셀 중 가장자리에 위치한 셀에서 연료공급 부족을 통한 출력저하 현상이 발생하면서 (-) 전압이 나타나 전체 셀 출력이 저하된 것으로 판단된다.

2.2. 산성용액 촉매를 이용한 고체 NaBH₄ 수소발생

NaBH₄를 이용한 수소발생 방식 중에서 두 번째로 고체 NaBH₄와 산성용액촉매의 수소를 이용한 연료전지 실험을 진행하였다. Fig. 6은 다양한 산성용액촉매에 대한 공기호흡형 solid NaBH₄-PEMFC 시스템에 대한 정전압(constant voltage, 0.7V) 측정 결과이다. Fig. 1(b)에서 MEA 아래에 비치된 고체 NaBH₄는 granule 형태로 1.0g를 사용하였다. 실험에 사용되는 산성용액 촉매는 diluted sulfuric acid(3wt%), maic acid(25wt%), acetic acid(4wt%), sodium hydrogen carbonate(10wt%) 용액을 사용하였으며, 공급속도는 3cc/hr 이다. Fig. 6 결과에서, 고체 NaBH₄ 발생수소를 이용한 시스템은 안정적으로 운전되고 있으며, 셀 출력밀도는 NaHCO₃(10wt%) > acetic acid(4wt%)

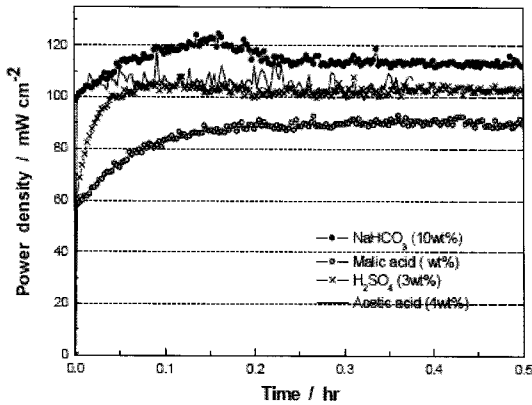
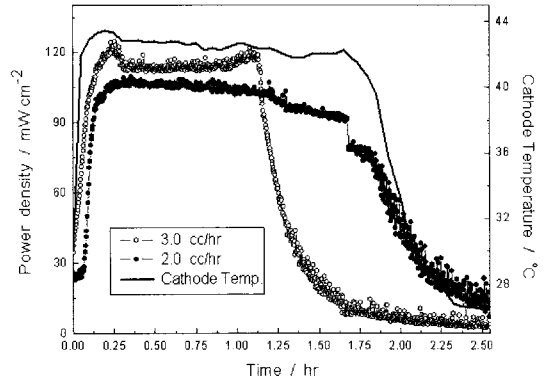


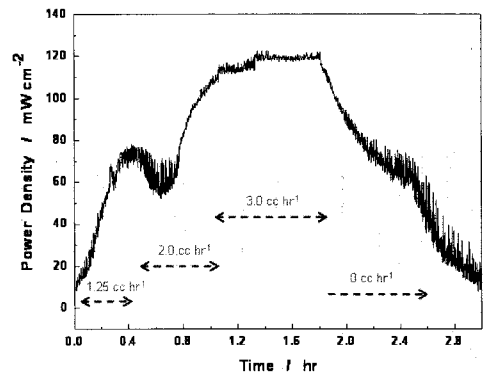
Fig. 6 The effect of type of catalytic acidic solution on the performance of NaBH₄-PEMFC.

> diluted H₂SO₄(3wt%) > malic acid(25wt%) 순으로 나타나는 것이 확인되었다. NaHCO₃(10wt%)를 이용한 공기호흡형 NaBH₄-PEMFC 시스템은 최대 출력밀도는 128mW/cm²에 이르는 것을 확인하였다. NaHCO₃(sodium hydrogen carbonate)는 buffer solution으로 주로 사용되며, 건강-미용 제품의 구성성분으로 인체에 무해한 물질로 알려져 있다.

앞서 안정화 NaBH₄ 용액의 수소발생을 이용한 실험에서, NaBH₄ 용액공급속도가 셀 성능에 영향을 미치는 주요인자임을 확인하였다. 따라서 공기호흡형 solid NaBH₄-PEMFC 시스템 성능에 대한 NaHCO₃(10wt%) 용액축매 공급속도가 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. (Fig. 7) 셀 운전은 정전압 모드(0.7V)에서 수행하였으며, 실험에 사용된 NaHCO₃의 공급량은 3.0cc이다. Fig. 7(a)는 NaHCO₃ 용액의 공급속도를 각각 3.0cc/hr과 2.0cc/hr로 조절하였을 때 셀 출력거동을 보여주고 있다. 3.0cc/hr 속도에서 셀 출력은 빠르게 증가하여 5분 이내에 최대출력에 도달하였으며, 이 후 안정적으로 출력 거동이 나타나는 것을 확인하였다. 반면에 2.0cc/hr 공급속도에서 셀 출력은 초기 수소발생이 늦어지는 이유로 3.0cc/hr에 비하여 초기지연시간이 존재하고, 전체적으로 셀 출력밀도가 낮아진 것으로 나타나고 있다. 또한 1.25 시간 이후부터 조금씩 셀



(a) Constant feeding rate



(b) Changing feeding rate during operating of the cell

Fig. 7 The effect of flow control of NaHCO₃(10wt%) solution on the performance of solid NaBH₄-PEMFC.

출력이 감소되는 경향을 보이는데, 이러한 원인은 반응부산물인 NaBO₂ 생성이 연속적인 수소발생반응을 저해하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 2.0cc/hr 공급속도는 100mw/cm² 이상의 높은 출력밀도가 유지되는 구간이 동일한 NaHCO₃ 액상축매 공급량(3.0cc)이 사용되었음에도 3.0cc/hr에 비하여 연장되는 것을 확인할 수 있다. 특히, 2.0cc/hr 공급속도에서 Faradic efficiency는 71%로 3.0cc/hr에 비교하여 약 7% 증가하는 것을 확인하였으며, 이러한 결과는 시스템 디자인과 운전 조건의 최적화가 공기호흡형 solid NaBH₄-PEMFC 시스템의 주요한 변수임을 의미한다.

Fig. 7(b)는 시스템 운전중에 10wt% NaHCO₃ 용액의 공급속도 조절이 셀 성능에 미치는 영향에

대하여 보여주고 있다. 운전초기에 NaHCO_3 공급 속도가 1.25cc/hr에서 2.0cc/hr로 증가함에 따라 급격한 출력증가와 셀 출력 안정성이 향상되는 것을 알 수 있다. 이러한 원인은 용액축매가 공급속도 증가에 따른 수소발생속도의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 반면에 공급속도가 2.0cc/hr에서 3.0 cc/hr로 증가되는 경우에, 셀 출력은 약간 증가하는 변화를 보이지만, 셀 출력 안정성은 크게 향상되는 것으로 확인되었다. 이러한 NaHCO_3 용액축매 공급속도에 대한 셀 성능의 변화에 대한 결과는, 공기호흡형 solid NaBH_4 -PEMFC 시스템의 출력제어에 대한 가능성을 보여주고 있다. 그러나 Fig. 7(a)와 (b)의 결과에서, NaHCO_3 용액의 공급이 중단되었음에도 불구하고 셀 출력이 '0 (zero)'에 도달하는 시간이 매우 길며, 안정화 NaBH_4 용액 수소발생과 비교하여 시스템 shut-down 특성이 매우 저하되었음을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 액상축매 공급이 중단되었음에도 불구하고, 소진되지 않은 잉여의 액상축매와 solid NaBH_4 가 계속해서 반응함으로써 나타나는 현상으로 해석된다. 이와 같은 액상축매 공급 중단 이후의 수소발생반응의 지연현상은 시스템 ON/OFF 제어에 대한 문제점과 더불어 에너지효율 저하를 가져오게 된다.

Fig. 8은 개조된 solid NaBH_4 카트리지를 이용한 공기호흡형 solid NaBH_4 -PEMFC 시스템의 정전압(0.7V) 측정결과이다. 개선된 카트리지 디자인은 평가셀 하단부의 solid NaBH_4 저장부(Fig. 1(b) 참조)의 구조를 격벽을 설치하여 4개의 section으로 나누고 각 section에 solid NaBH_4 를 나누어서 비치하게 된다. 따라서 실험 시작과 동시에 NaHCO_3 (10wt%) 용액을 하나의 section에 공급함으로써 수소가 발생하고 셀 운전이 시작된다. 이 때 NaHCO_3 용액축매의 공급속도는 2.0cc/hr이다. Fig. 8 결과에서, 셀 출력은 빠르게 정상출력에 도달하고 안정화 된 후 section 내 NaBH_4 다 소진된 후 출력이 감소하며, NaHCO_3 용액축매가 격벽을 넘어서 옆 section 전파되면서 다시 수소발생반응이 활발해지면서 셀 출력이 증가되는 현상이 반복되는 것을 확

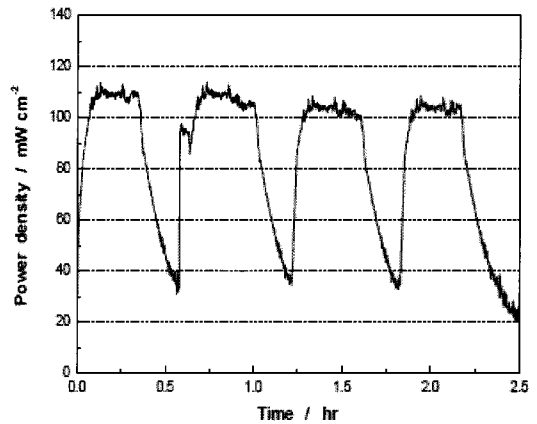


Fig. 8 The effect of the cartridge design on the performance of solid NaBH_4 -PEMFC (# of cartridge sections : 4).

인하였다. 이러한 셀 출력 안정화 구간은 section 개수와 동일하게 나타난다. 앞선 Fig. 7(a)의 동일한 공급속도인 2.0cc/hr 결과와 비교하면 액상축매 공급 조절에 대한 셀 응답 특성이 향상되었음을 확인할 수 있으며, 또한 faraday efficiency 도 74%로 3% 향상된 것을 알 수 있다.

4. 결 론

NaBH_4 를 이용한 2 가지 수소발생방식(1. 안정화 NaBH_4 용액, 2. 고체 NaBH_4)에 대한 planar, air-breathing PEMFC 시스템의 수소카트리지 활용 가능성을 살펴보았다. 연료펌프, 가습기, 리사이클러와 같은 부가장치 없이, NaBH_4 가수분해를 이용한 수소연료가 안정적으로 공급되면서 공기호흡형 NaBH_4 -PEMFC가 최대출력이 128mW/cm², 100mW/cm² 이상의 출력으로 안정적으로 작동되는 것을 확인하였다. PtRu 촉매극과 안정화 NaBH_4 (15wt%) 용액의 수소발생을 이용한 NaBH_4 -PEMFC 시스템은 75% faraday efficiency와 46% energy efficiency 를 보이고, NaBH_4 용액 속도 조절을 통한 우수한 시스템 응답특성을 확인하였다. 반면 산성용액 축매와 고체 NaBH_4 를 이용한 수소발생반응에서 NaHCO_3 (10 wt%) 액상축매가 가장 효과적 이었으며, 액상축매 공급속도 조절을 통하여 100mW/

cm² 이상의 안정적인 시스템 운전을 확인하였다. 고체 NaBH₄ 방식은 공기호흡형 NaBH₄- PEMFC 시스템 ON/OFF 제어에서 해결해야할 문제점이 확인되었지만, 안정화 NaBH₄ 용액 방식이 용매 내 NaBH₄와 NaBO₂ solubility 로 인한 수소저장용량의 한계를 가지는 반면에 고체 NaBH₄ 방식은 수소저장용량을 더 높일 수 있다는 장점을 통하여 고에너지밀도 시스템 개발의 가능성을 확인하였다.

참 고 문 헌

- 1) S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. S. Janjua, N. C. Spencer, M. T. Kelly, P. J. Petillo, and M. Binder, "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydrid solution and Ru catalyst" *Int. J. Hydrogen Energy* 25(2000), pp. 969-975.
- 2) S.C.Amendola, S.L.Sharp-Goldman, M.S.Janjua, M.T.Kelly, P.J.Petillo, and M.Binder "An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst" *J. Power Sources* 85(2000), pp. 186-189.
- 3) Y. Kojima, K. I. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai, and H. Hayashi, "Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide" *Int. J. Hydrogen Energy* 27(2002), pp. 1029-1034.
- 4) C. Wu, H. Zhang, and B. Yi, *Catal. Today* 93-95(2004), pp. 477-483.
- 5) J. H. Kim, H. Lee, S. C. Han, H. S. Kim, M. S. Song, and J. Y. Lee, "Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance" *Int. J. Hydrogen Energy* 29(2004), pp. 263-267.
- 6) P. Krishnan, T. H. Yang, W. Y. Lee, and C. S. Kim, "PtRu-LiCO₂-an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions" *J. Power Sources* 143(2005), pp. 17-23.
- 7) B. H. Liu, Z. P. Li, and L. L. Chen, "Alkaline sodium borohydride gel as a hydrogen source for PEMFC or an energy carrier for NaBH₄-air battery" *J. Power Sources* 180(2008), pp. 530-534.
- 8) J. H. Kim, J. Y. Lee, K. H. Choi, and H. Chang, "Development of planar, air-breathing, proton exchange membrane fuel cell systems using stabilized sodium borohydride solution" *J. Power Sources* 185(2008), pp. 881-885.
- 9) V. G. Minkina, S. I. Shabunya, V. I. Kalinin, V. V. Martynenko, and A. L. Smirnova, "Long-term stability of sodium borohydrides for hydrogen generation" *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008), pp. 5629-5635.
- 10) J. H. Kim, K. T. Kim, Y. M. Kang, H. S. Kim, M. S. Song, Y. J. Lee, P. S. Lee, and J. Y. Lee, "Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride" *J. Alloys and Compounds* 379(2004), pp. 222-227.
- 11) D.Hua, Y.Hanxi, and C.Chuansin, "Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst" *Int. J. Hydrogen Energy* 28(2003), p. 1095.
- 12) Z. T. Xia, and S. H. Chan, "Feasibility study of hydrogen generation from sodium borodhydride solution for micro fuel cell applications" *J. Power Sources* 152(2005), pp. 46-49.
- 13) J. H. Wee, "A comparison of sodium borohydride as a fuel for proton exchange membrane fuel cells and for direct borohydride fuel cells" *J. Power Sources* 155(2006), pp. 329-339.
- 14) Kreevoy, and M.M.Jacobson, *Ventron Alembic* (1979), pp. 2-3.
- 15) F.Iwasaki, Seiko Instrument Inc., 2007 *Small Fuel Cell Proceeding*, Chap.11.
- 16) P. P. Prosini and P. Gislou, "A hydrogen refill for cellular phone" *J. Power Sources* 161(2006), pp. 290-293.
- 17) J.G.Liu, T.S.Zhao, R.Chen, and C.W.Wong,

“The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC” *Electrochem. Commun.* 7(2005), pp. 288-294.

18) 정성욱, 조은애, 오인환, 홍상안, 김성현, 남석

우, “알칼리 NaBH_4 용액에서 Co-B 촉매를 이용한 수소발생 반응에 관한 연구” *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, 15권, 2호.