

직접 수소화붕소나트륨/과산화수소 연료전지의 산화극 연료 조성에 관한 연구

이태훈¹ · 유수상¹ · 오택현^{2,†}

¹창원대학교 스마트제조융합협동과정, ²창원대학교 기계공학부

A Study on Anode Fuel Composition of Direct Borohydride/Hydrogen Peroxide Fuel Cell

TAE HOON LEE¹, SU SANG YU¹, TAEK HYUN OH^{2,†}

¹Department of Smart Manufacturing Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

²Department of Mechanical Engineering, Changwon National University, 20 Changwondaehak-ro, Uichang-gu, Changwon 51140, Korea

[†]Corresponding author :
taekhyun@changwon.ac.kr

Received 11 November, 2021
Revised 13 December, 2021
Accepted 20 December, 2021

Abstract >> This study investigated the effect of anode fuel composition on the performance of direct borohydride/hydrogen peroxide fuel cells (DBHPFCs). The effect of sodium borohydride (NaBH₄) and sodium hydroxide (NaOH) concentrations on fuel cell performance was determined through fuel cell tests. Fuel cell performance increased with an increase in the NaBH₄ concentration, whereas it decreased with an increase in the NaOH concentration. The anode fuel composition was selected as 10 wt% NaBH₄+10 wt% NaOH+80 wt% H₂O based on the fuel viscosity, electrochemical reaction rate, and decomposition reaction rate. DBHPFCs were also tested to analyze the effect of operating temperature and operation time on fuel cell performance. The present results can be used as a reference basis to determine operating conditions of DBHPFCs.

Key words : Sodium borohydride(수소화붕소나트륨), Hydrogen peroxide(과산화수소), Fuel composition(연료 조성), Electrochemical reaction(전기화학 반응), Decomposition reaction(분해 반응), Fuel cell(연료전지)

1. 서론

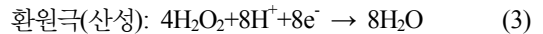
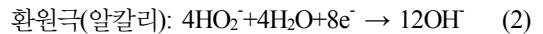
뉴 스페이스 시대를 맞아 세계 각 나라의 정부기관과 민간 기업의 우주개발 경쟁이 심화되고 있다. 미항공우주국(National Aeronautics and Space Administration,

NASA)은 화성탐사 로봇인 ‘퍼서비어런스(Perseverance)’를 개발한 후, 2021년 2월에 화성에 착륙시켜 화성 탐사를 진행하고 있다. 또한, NASA는 2039년 화성 유인탐사를 목표로 다양한 연구를 진행하고 있다. 민간기업인 스페이스X는 발사 비용을 절감하기 위해

발사체 연구를 활발히 진행하고 있으며, 2024년 화성탐사를 위한 화성탐사용 우주선 ‘스타십(Starship)’도 개발하고 있다. 우리나라 역시 우주탐사를 위한 연구를 수행하고 있으며^{1,2)}, 한국형 달 궤도선과 한국형 달 착륙선을 개발하고 있다. 이처럼 우주 개발이 활발해질수록 우주탐사에 활용될 수 있는 동력원의 개발이 요구된다. 따라서 전 세계의 연구진은 우주 환경에서 사용할 수 있는 다양한 동력원을 개발하고 있다.

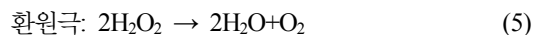
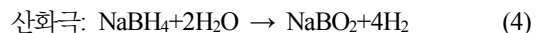
동력원에는 태양전지, 원자력전지, 배터리, 연료전지가 있다. 하지만 연료전지를 제외한 나머지 동력원을 우주 환경에서 장기간 사용하기에는 많은 제약이 따른다³⁾. 연료전지는 사용되는 연료와 전해질에 따라 분류된다. 우주탐사에 활용된 대표적인 연료전지는 알칼리 연료전지(alkaline fuel cell, AFC)로 인류 최초로 달 착륙에 성공한 아폴로 11호에는 총 3대의 AFC가 탑재되었다. AFC는 염기성 전해질 특성 때문에 귀금속 대신 저가의 비 귀금속을 전극 촉매로 사용할 수 있어 비용 절감의 장점이 있다. 하지만 무산소 환경에서 사용되는 AFC는 연료의 저장이 어렵다는 단점을 지닌다. AFC의 연료는 수소와 산소이다. 연료를 기체로 보관할 경우에는 단위 부피당 에너지 밀도가 낮아지며 상압에서 액체로 보관할 경우에는 액체수소와 액체산소를 극저온 상태(액체수소: -253°C , 액체산소: -183°C)로 유지해야하기 때문에 온도를 유지할 수 있는 보관 용기가 필요하다. 따라서 시스템이 복잡해지며 비용이 증가하는 단점이 있다. 이러한 한계점을 극복하고자 세계 각국의 연구진은 직접 수소화붕소나트륨/과산화수소 연료전지(direct borohydride/hydrogen peroxide fuel cell, DBHPFC)를 연구하고 있다^{4,7)}.

DBHPFC는 식 (1)-(3)과 같이 수소화붕소나트륨(sodium borohydride, NaBH_4)과 과산화수소(hydrogen peroxide, H_2O_2)를 직접 산화, 환원시켜 전기를 발생시킨다⁸⁾. 연료전지의 이론전압은 2.11-3.01 V로 환원극의 pH에 따라 달라진다. 높은 이론전압을 얻기 위해서는 환원극 연료를 산성 환경으로 만드는 것이 중요하다.



DBHPFC는 많은 장점을 갖고 있다. DBHPFC는 상온에서 액체 상태인 연료를 사용하기 때문에 지상에서 연료의 취급과 충전이 용이하다. 단일 시스템이 적용된 우주탐사 시스템에 DBHPFC가 적용되는 경우에는 우주 환경에서도 액체 상태인 연료가 연료전지에 직접 공급되어 전기를 발생시킨다. 따라서 연료의 저장 및 공급 시스템이 단순하며, 시스템의 단위 부피당 에너지 밀도가 높다. 또한, 타 연료전지에 비해 이론전압이 높다.

그러나 DBHPFC는 문제점도 갖고 있다. 가장 시급히 해결해야 할 문제점 중의 하나는 연료의 분해반응이다. 연료전지의 산화극과 환원극 촉매에서는 전기화학반응뿐만 아니라 분해반응이 함께 진행된다. 산화극에서는 식 (4)와 같이 NaBH_4 가 분해되어 수소가 발생하며, 환원극에서는 식 (5)와 같이 H_2O_2 가 분해되어 산소가 발생한다. 분해반응으로 발생한 수소와 산소를 별도의 PEMFC에 공급하여 전기를 생산할 수 있지만, 이러한 분해반응은 결과적으로 연료전지 시스템의 효율과 에너지 밀도를 감소시킨다⁸⁾. 따라서 분해반응을 억제하면서 전기화학반응 속도를 높이는 것이 매우 중요하다. 이렇듯 분해반응이 연료전지 시스템의 성능에 큰 영향을 미치지만, DBHPFC 연구를 수행하는 대부분의 연구진은 다양한 조건에서 전기화학반응만을 정량적으로 평가하였다^{9,10)}.



따라서 본 연구에서는 기존의 연구와는 달리 다양한 산화극 연료 조성에서 DBHPFC의 전기화학반응과 분해반응을 정량적으로 평가함으로써 산화극 연료 조성이 연료전지의 성능에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 산화극 연료의 조성이 연료전지 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해 다양한 조성을 갖는

NaBH_4 용액을 사용하여 연료전지 성능평가를 수행하였다. 결과를 토대로 용액의 성질(비중 및 비점도), 전기화학반응, 분해반응을 고려하여 적절한 산화극 연료 조성을 선정하였다. 선정된 조성 조건에서 반응 온도와 반응 시간이 DBHPFC의 성능에 미치는 영향을 평가함으로써 연료 조성의 적절성도 확인하였다.

2. 실험

2.1 촉매 제작

선행 연구를 참고하여 팔라듐(산화극)과 금(환원극)을 사용하여 촉매를 제작하였다¹¹⁾. 먼저 전구체인 질산 팔라듐과 염화 금을 증류수에 용해시켜 촉매 용액을 제조하였다. 제조된 촉매 용액에 분산제인 구연산 나트륨과 지지체인 다중벽 탄소나노튜브(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)를 첨가하였다. MWCNTs의 분산을 위해 MWCNTs가 첨가된 촉매 용액을 초음파 세척기에서 30분 동안 교반하였다.

촉매의 환원을 위해 NaBH_4 용액을 제조하였으며, MWCNTs가 분산된 촉매 용액에 NaBH_4 용액을 시린지 펌프로 공급하였다. 촉매가 충분히 환원될 수 있도록 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 교반이 완료된 용액을 여과기로 여과하고, 증류수와 에탄올을 사용하여 촉매/MWCNTs를 세척하였다. 제작이 완료된 촉매/MWCNTs는 진공 건조기에 보관하였다.

2.2 전극 제작

5 wt% 나피온 수용액, MWCNTs에 지지된 촉매, 에탄올을 1:1:20의 질량 비율로 혼합하여 촉매 슬러리를 제작하였다. 촉매의 분산을 위해 촉매 슬러리를 30분 동안 300 rpm으로 교반하였다.

교반된 촉매 슬러리는 스프레이건을 이용하여 3.3 cm × 3.3 cm 크기의 탄소천에 균일하게 뿌려주었다. 촉매 질량이 1 mg/cm²가 될 때까지 탄소 천에 촉매슬러리를 도포한 후 진공 건조기에 보관하였다.

2.3 전해질 세척

본 연구진은 상용 나피온 212를 전해질로 사용하였으며, 선행 연구와 동일한 과정으로 전해질을 세척하였다¹²⁾. 먼저 전해질 세척을 위해 H_2O_2 , 황산, 증류수를 3:3:94의 질량 비율로 혼합하여 세척 용액을 제작하였다. 제작한 세척 용액의 온도를 80°C로 가열하고, 80°C의 세척 용액에 전해질을 넣어 1시간 동안 세척하였다. 이후 80°C로 가열된 증류수에 전해질 넣어 1시간 동안 추가로 세척하였다. 세척이 끝난 전해질은 상온의 증류수에 넣어 보관하였다.

2.4 연료전지

연료전지(Fig. 1)는 선행 연구와 동일하게 제작하여 사용하였다¹²⁾. 전해질은 0.5 mol/kg의 황산 용액에 2시간 동안 넣어 활성화하였다. 활성화된 전해질과 전극을 이용하여 막-전극접합체를 제작하였고, 제작된 막-전극접합체를 2개의 양극판 사이에 삽입하였다. 이때 양극판과 막-전극접합체 사이에 실리콘 가스킷을 적용하여 연료의 누출을 방지하였다. 성능 측정을 위한 집전판은 알루미늄 판에 금을 코팅하여 제작하였고, 연료전지 체결을 위한 끝판은 스테인리스강을 이용하여 제작하였다. 연료전지 구성품은 토크렌치를 이용하여 균일한 체결압으로 체결하였다.

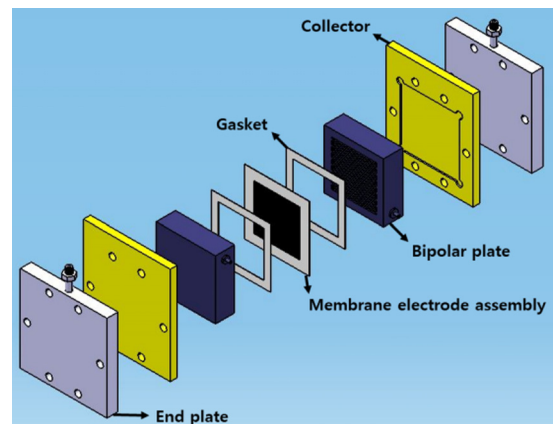


Fig. 1. Fuel cell components for testing

2.5 연료전지 성능평가

본 연구진이 선행 연구에서 사용한 실험 장치를 이용하여 연료전지 성능평가를 수행하였다. 연료전지 성능평가에 사용된 실험 장치에 대한 설명은 선행 연구에 상세히 기술되어 있다¹³⁾.

산화극 연료로는 NaBH_4 를 사용하였고, 산화극 연료의 안정화를 위해 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하였다. 산화극 연료 조성이 연료전지 성능에 미치는 영향을 확인하기 위하여 NaBH_4 농도와 NaOH 농도를 5-20 wt% 범위에서 조절하였으며, 다양한 조성의 산화극 연료를 사용하여 연료전지 성능평가를 수행하였다. 환원극 연료로는 H_2O_2 를 사용하였고, 환원극 연료의 안정화를 위해 인산(H_3PO_4)을 첨가하였다. 모든 실험의 환원극 연료는 5 wt% H_2O_2 +5 wt% H_3PO_4 +90 wt% H_2O 의 조성으로 제작하였다.

연료전지의 성능은 $0\text{-}375 \text{ mA/cm}^2$ 의 범위에서 25 mA/cm^2 의 간격으로 전류밀도를 조정하며 측정하였다. 1분 동안 부하를 인가하였으며 각 부하를 인가 후에는 1분 동안 무부하 상태를 유지하였다. 동력밀도는 각 전류밀도에서 측정된 평균 전압을 이용하여 계산하였다. 부하를 인가할 경우 연료전지의 온도가 증가하게 되며 전극 촉매의 활성에 영향을 주게 된다. 따라서 온도의 영향을 배제하기 위해서 $29.0\pm 2.0^\circ\text{C}$ 또는 $46.5\pm 1.5^\circ\text{C}$ 의 온도를 유지하며 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 NaBH_4 농도의 영향

NaBH_4 농도가 연료전지 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해서 NaBH_4 농도를 5 wt%에서 20 wt%까지 5 wt%씩 증가시켜 가며 연료전지 성능을 평가하였다. NaBH_4 농도를 제외한 나머지 조건은 동일하였다. NaBH_4 용액에 첨가한 안정제인 NaOH 의 농도는 10 wt%였고, 반응 온도는 $29.0\pm 2.0^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

NaBH_4 농도가 변화함에 따라 용액의 성질뿐만 아

니라 전기화학반응 및 분해반응 속도가 변화한다. 따라서 이러한 요인을 고려하여 NaBH_4 농도가 연료전지 성능에 미치는 영향을 종합적으로 분석하고자 하였다.

첫 번째, NaBH_4 농도는 NaBH_4 용액의 성질에 영향을 미친다. Li 등¹⁴⁾은 NaBH_4 용액의 조성에 따른 용액의 비중(specific gravity)과 점성도(specific viscosity)를 20°C 에서 측정하였다. 연구에 따르면 NaOH 농도가 10 wt%로 동일할 때, NaBH_4 농도가 5 wt%에서 20 wt%로 증가함에 따라 비중은 1.11에서 1.09로 조금 감소하였다. 그러나 점성도는 2.0에서 3.0로 1.5배 정도 증가하였다. 연료의 점성은 식 (6)에서와 같이 이온의 이동도(u)에 영향을 미친다. 식 (6)에서 n 은 이온의 전하수, q 는 기본 전자 전하($1.6\times 10^{-19} \text{ C}$), μ 는 액체의 점성, r 은 이온의 반경이다. 연료의 점성이 증가하면 이온의 이동도를 감소시키고, 이온의 이동도가 감소하면 이온이 연료전지 전극의 촉매 층에 빠르게 공급될 수 없어 연료전지 성능이 감소하게 된다. 따라서 NaBH_4 농도가 증가하면 이온의 이동도가 감소하여 연료전지 성능이 감소할 수 있으며, 압력 강하가 증가하여 펌프의 소모 동력이 증가할 수도 있다.

$$\text{이온의 이동도: } u = \frac{nq}{6\pi\mu r} \quad (6)$$

두 번째, NaBH_4 농도는 전기화학반응에 영향을 미친다. 반응물의 농도가 연료전지 전압에 미치는 영향은 네른스트 방정식을 이용하여 예측할 수 있다. 일반적으로 연료전지 반응물의 농도가 증가하면 연료전지의 전압이 증가한다. 따라서 NaBH_4 농도가 증가하면 반응물의 농도가 증가하여 연료전지 성능이 증가하게 된다.

세 번째, NaBH_4 농도는 분해반응에도 영향을 미친다. Dai 등¹⁵⁾은 NaBH_4 가수분해를 연구하여 다양한 조성을 갖는 NaBH_4 용액을 사용하여 수소 발생률을 측정하였다. 본 연구의 산화극에 사용된 촉매와 종류가 달라 직접적인 비교는 어렵지만, NaOH 농도

가 10 wt%일 때 NaBH₄ 농도가 5 wt%에서 20 wt%로 증가하면 Co-W-B/Ni foam 촉매의 단위 면적(1 cm²)당 수소 발생률은 220 mL/min에서 500 mL/min로 증가하였다. 분해반응이 증가하면 연료전지의 연료이용효율은 감소한다. 또한, 분해반응으로 생성된 수소가 연료전지의 전극을 덮어 연료전지의 성능도 감소할 수 있다.

Fig. 2와 Table 1은 NaBH₄ 농도에 따른 연료전지 성능평가 결과를 정리한 것이다. NaBH₄ 농도가 5 wt%에서 20 wt%로 증가하면 개회로 전압은 1.420 V에서 1.499 V로 증가하였고, 최대 동력밀도는 128.1 mW/cm²에서 183.5 mW/cm²로 증가하였다. NaBH₄ 농도가 증가함에 따라 점성이 증가하여 이온의 이동도는 감소하고 분해반응이 증가하는 부정적인 영향이 존재하지만, 반응물의 농도가 증가하는 긍정적인 영향으로 인해 연료전지의 성능이 증가한 것으로 사료된다.

그러나 NaBH₄ 농도가 증가함에 따라 연료전지 성능의 증가율이 둔화되었다. NaBH₄ 농도가 5 wt%에서 10 wt%로 증가하면, 최대 동력밀도는 128.1 mW/cm²에서 158.6 mW/cm²로 비교적 크게 증가(30.5 mW/cm², 23.8%)하였다. 그러나 NaBH₄ 농도가 10 wt%에서 20 wt%로 5 wt%씩 증가하면, 최대 동력밀도는 10.8-14.1 mW/cm² (6.8-8.3%) 정도 증가하였다. 다른 연구진이 수행한 연구에서도 NaBH₄ 농도가 증가함에 따라 연료전지 성능 증가율은 점점 둔화되었고,

고농도에서는 성능이 오히려 감소하였다^{16,17}.

농도가 증가함에 따라 성능 증가율이 둔화되는 이유는 수소 발생률이 급격히 증가하였기 때문이다. Fig. 3과 Table 1은 NaBH₄ 농도에 따른 연료전지의 수소 발생률을 보여준다. 무부하 상태에서는 NaBH₄ 농도와 상관없이 수소 발생률이 비슷하였다. 부하가 인가됨에 따라 수소 발생률은 조금씩 증가하였고, 100 mA/cm² 이상에서는 전류밀도가 증가함에 따라 수소 발생률이 비교적 선형적으로 증가하였다. 높은 전류밀도에서는 NaBH₄ 농도에 따라 수소 발생률이 큰 차이를 보였다. NaBH₄ 농도가 5 wt%에서 10 wt%로 증가하면 최대 수소 발생률은 94.0 mL/min에서 102.9 mL/min로 8.9 mL/min (9.5%) 정도 증가하였다. 그러나 NaBH₄ 농도가 10 wt%에서 20 wt%로 5 wt%

Table 1. Open-circuit voltage, maximum power density, and maximum hydrogen generation rate when NaBH₄ concentration was varied (fuel composition: x wt% NaBH₄+10 wt% NaOH+(90-x) wt% H₂O and 5 wt% H₂O₂+5 wt% H₃PO₄+90 wt% H₂O)

NaBH ₄ concentration (wt%)	Open-circuit voltage (V)	Maximum power density (mW/cm ²)	Maximum hydrogen generation rate (mL/min)
5	1.420	128.1	94.0
10	1.424	158.6	102.9
15	1.429	169.4	164.5
20	1.499	183.5	205.3

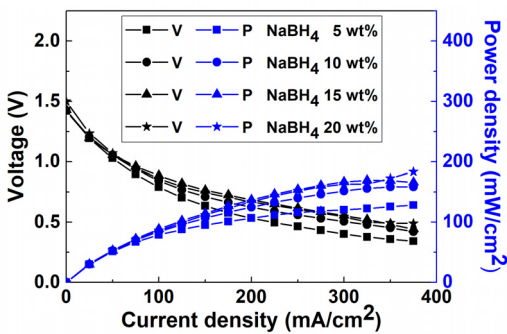


Fig. 2. Fuel cell performance when NaBH₄ concentration was varied (fuel composition: x wt% NaBH₄+10 wt% NaOH+(90-x) wt% H₂O and 5 wt% H₂O₂+5 wt% H₃PO₄+90 wt% H₂O)

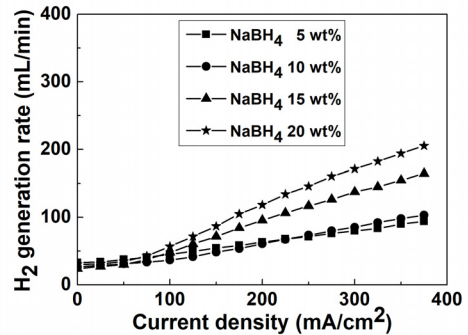


Fig. 3. Hydrogen generation rate when NaBH₄ concentration was varied (fuel composition: x wt% NaBH₄+10 wt% NaOH+(90-x) wt% H₂O and 5 wt% H₂O₂+5 wt% H₃PO₄+90 wt% H₂O)

씩 증가하면, 최대 수소 발생률은 크게 증가(40.8-61.6 mL/min, 24.8-59.9%)하였다. NaBH₄ 농도가 증가하면 반응하는 연료가 증가하는 긍정적인 영향이 존재하지만, 이온의 이동도의 감소와 분해반응의 증가로 인해 전극의 촉매층으로 반응물의 원활한 공급이 어려워져 성능 증가율이 둔화되었다.

NaBH₄ 농도 실험을 통해 NaBH₄ 농도가 용액의 성질, 전기화학반응, 분해반응에 미치는 영향을 확인하였다. NaBH₄ 농도가 5 wt%에서 10 wt%로 증가할 때는 반응물 농도의 증가라는 긍정적인 영향으로 인해 연료전지의 최대 동력밀도는 23.8% 증가하였다. 그러나 분해반응은 9.5% 정도 증가하여 비교적 양호한 수준이었다. NaBH₄ 농도가 10 wt%에서 20 wt%로 증가하면, 비점도의 증가와 분해반응의 증가로 인해 연료전지의 성능 증가율이 6.8-8.3%로 둔화되었다. 이에 반해 분해반응은 24.8-59.9%로 크게 증가하였다. 따라서 본 연구에서는 최대 동력밀도 증가율이 크고 분해반응 증가율이 적당한 농도인 10 wt%를 NaBH₄ 농도로 선정하였다.

3.2 NaOH 농도의 영향

NaOH 농도 변화에 따른 연료전지의 성능 변화를 확인하기 위해서 5-20 wt%의 농도 범위에서 5 wt%씩 농도를 증가시켜 가며 연료전지 성능을 측정하였다. 3.1절의 결과를 참고하여 NaBH₄ 농도를 10 wt%로 선정하였고, 반응 온도는 29.0±2.0°C로 유지하였다.

먼저 NaOH 농도가 용액의 성질, 전기화학반응, 분해반응에 미치는 영향을 고려하였고, 이를 종합적으로 분석하여 NaOH 농도가 성능에 미치는 영향을 고찰하였다.

첫 번째, NaOH 농도 역시 NaBH₄ 용액의 성질에 영향을 미치며, 그 영향은 NaBH₄ 농도의 영향보다 더 크다. Li 등¹⁴⁾의 연구에 따르면 NaBH₄ 농도가 10 wt%로 동일할 때, NaOH 농도가 10 wt%에서 20 wt%로 증가함에 따라 비중은 1.11에서 1.19로 조금 증가하였으나, 비점도는 2.3에서 5.6으로 크게 증가하였다. 비록 NaOH 농도가 5 wt%일 때의 측정 결과가 존재

하지 않아 상호 비교가 어렵지만, NaBH₄ 농도가 5 wt%에서 20 wt%로 변화하였을 때는 비점도가 2.0에서 3.0으로 증가하였으나, NaOH 농도가 10 wt%에서 20 wt%로 변화하였을 때는 비점도가 2.3에서 5.6으로 증가하였다. 따라서 NaBH₄ 농도보다 NaOH 농도가 점성에 더 큰 영향을 미친다고 볼 수 있다. NaOH 농도가 증가하면 점성이 크게 증가하고, 이로 인해 이온의 이동도가 감소하게 된다. 따라서 연료전지의 성능은 감소하고, 펌프의 소모 동력은 증가하게 된다.

두 번째, 네른스트 방정식에 따르면, 반응에 직접 참여하지 않는 물질의 경우에는 연료전지 전압에 직접적으로 영향을 미치지 않는다. NaOH는 연료의 안정화를 위해 첨가된다. 따라서 NaOH 농도가 증가해도 반응물인 NaBH₄의 농도는 일정하기 때문에 반응물의 농도가 증가되어 전압이 증가하는 긍정적인 영향을 기대할 수 없다.

세 번째, NaOH는 NaBH₄ 용액의 안정화를 위해 사용되기 때문에 NaOH 농도는 분해반응 속도에 영향을 준다. NaBH₄ 용액의 가수분해 반응을 연구한 Dai 등¹⁵⁾의 연구에 따르면, NaBH₄ 농도가 10 wt%일 때 NaOH 농도가 1 wt%에서 10 wt%로 증가하면 Co-W-B/Ni foam 촉매의 단위 면적(1 cm²)당 수소 발생률은 400 mL/min에서 350 mL/min로 감소하였다. 분해반응이 감소하면 연료전지의 연료이용효율은 증가한다. 또한, 수소 발생률이 감소하기 때문에 수소 기포의 방해가 적어 이온의 이동도가 다소 증가할 수 있다. 이로 인해 연료전지의 성능이 증가할 수 있다.

Fig. 4와 Table 2는 NaOH 농도에 따른 연료전지 성능을 정리한 것이다. NaOH 농도가 5 wt%에서 20 wt%로 증가하면 개회로 전압은 1.457 V에서 1.528 V로 증가하였다. 그러나 NaOH 농도가 10 wt%일 때의 개회로 전압은 1.424 V로 NaOH 농도가 5 wt%인 경우의 개회로 전압보다 다소 낮았다. 이는 NaOH 농도가 증가하여 개회로 전압이 감소한 것이 아니라, 제작 및 실험 과정에서 발생하는 편차에 의한 것으로 판단된다. NaOH 농도가 5 wt%에서 20 wt%로 증가하면 최대 동력밀도는 180.2 mW/cm²에서 104.0

mW/cm²로 감소하였다. NaBH₄ 농도가 증가하면 최대 동력밀도가 증가하였지만, NaOH 농도가 증가하면 최대 동력밀도는 감소하였다.

Fig. 5와 Table 2는 NaOH 농도에 따른 연료전지의 수소 발생률을 나타낸다. NaOH 농도가 5 wt%일 때의 최대 수소 발생률은 186.1 mL/min였다. NaOH 농도가 10 wt%로 증가하면, 최대 수소 발생률은 102.9 mL/min로 크게 감소하였다. 그러나 NaOH 농도가 10 wt%에서 20 wt%로 5 wt%씩 증가해도 수소 발생률은 크게 억제되지 않았다.

NaOH 농도가 증가하면 분해반응이 억제되는 긍정적인 영향이 존재하였다. 그러나 NaOH 농도는 NaBH₄ 농도보다 비점도를 더욱 크게 증가시켰고, 증가된 점성으로 인해 이온의 이동도가 감소하였다. 따라서 분해반응이 억제되는 긍정적인 영향보다는 점

성이 증가하는 부정적인 영향이 우세하여 NaOH 농도가 증가함에 따라 연료전지 성능이 감소한 것으로 판단된다.

NaOH 농도가 5 wt%일 때는 최대 동력밀도가 높아 성능은 우수하나, 분해반응으로 인한 수소 발생률이 높아 연료이용효율이 좋지 못하다. NaOH 농도가 15 wt% 이상일 때는 분해반응이 억제되어 연료이용효율은 높지만, 최대 동력밀도가 낮아 성능이 좋지 못하다. 또한, 안정제 농도가 증가하면 석출되는 생성물의 양이 증가하여 연료전지 전극을 오염시킬 수 있으며¹⁸⁾, 점성 역시 크게 증가하여 연료 펌프의 소모 동력이 증가한다. NaOH 농도가 10 wt%인 경우에는 최대 동력밀도가 비교적 높고 수소 발생률은 비교적 작았다. 따라서 NaOH 농도를 10 wt%로 선정하였다.

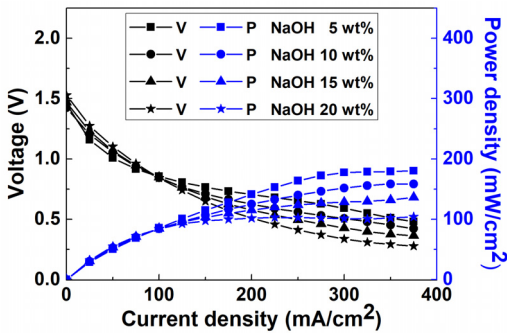


Fig. 4. Fuel cell performance when NaOH concentration was varied (fuel composition: 10 wt% NaBH₄+x wt% NaOH+(90-x) wt% H₂O and 5 wt% H₂O₂+5 wt% H₃PO₄+90 wt% H₂O)

Table 2. Open-circuit voltage, maximum power density, and maximum hydrogen generation rate when NaOH concentration was varied (fuel composition: 10 wt% NaBH₄+x wt% NaOH+(90-x) wt% H₂O and 5 wt% H₂O₂+5 wt% H₃PO₄+90 wt% H₂O)

NaOH concentration (wt%)	Open-circuit voltage (V)	Maximum power density (mW/cm ²)	Maximum hydrogen generation rate (mL/min)
5	1.457	180.2	186.1
10	1.424	158.6	102.9
15	1.471	136.6	95.3
20	1.528	104.0	91.1

3.3 온도의 영향

NaBH₄ 용액의 조성을 10 wt% NaBH₄+10 wt% NaOH+80 wt% H₂O로 선정한 후, 반응 온도에 따른 연료전지의 성능 변화를 확인하였다. 반응 온도는 46.5±1.5°C로 유지하였고, 반응 온도를 제외한 조건은 동일하였다.

Fig. 6과 Table 3은 반응 온도에 따른 연료전지 성능을 보여준다. 반응 온도가 29.0±2.0°C일 때의 실험 결과는 3.1절과 3.2절의 결과를 그대로 사용하였다.

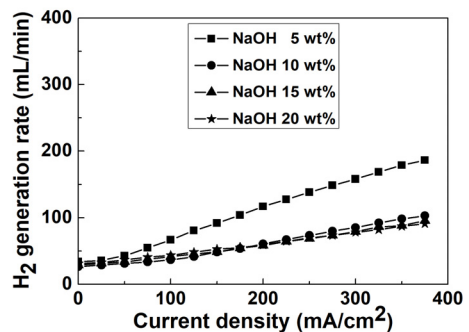


Fig. 5. Hydrogen generation rate when NaOH concentration was varied (fuel composition: 10 wt% NaBH₄+x wt% NaOH+(90-x) wt% H₂O and 5 wt% H₂O₂+5 wt% H₃PO₄+90 wt% H₂O)

반응 온도가 29.0°C에서 46.5°C로 증가하면, 개회로 전압은 1.424 V에서 1.503 V로 증가하였으며 최대 동력밀도는 158.4 mW/cm²에서 225.6 mW/cm²로 증가하였다. Fig. 7과 Table 3은 반응 온도에 따른 연료 전지의 수소 발생률을 나타낸다. 반응 온도가 증가함에 따라 최대 수소 발생률 역시 102.9 mL/min에서 137.4 mL/min로 증가하였다.

식 (7)은 화학반응에서 반응 온도와 반응 속도의 관계를 나타내는 아레니우스 식이다. 식 (7)에서 k 는 반응속도상수, A 는 빈도계수, E_a 는 활성화에너지, R 은 기체상수, T 는 절대온도이다.

$$\text{아레니우스 식: } k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

식 (7)을 통해 반응 온도가 증가할수록 반응 속도가 증가하는 것을 알 수 있다. 반응 속도가 증가할수록

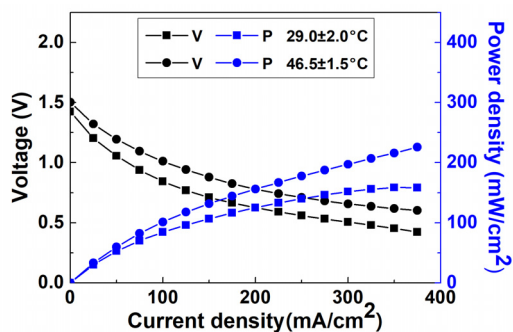


Fig. 6. Fuel cell performance when operating temperature was varied (fuel composition: 10 wt% NaBH₄+10 wt% NaOH+80 wt% H₂O and 5 wt% H₂O₂+5 wt% H₃PO₄+90 wt% H₂O)

Table 3. Open-circuit voltage, maximum power density, and maximum hydrogen generation rate when operating temperature was varied (fuel composition: 10 wt% NaBH₄+10 wt% NaOH+80 wt% H₂O and 5 wt% H₂O₂+5 wt% H₃PO₄+90 wt% H₂O)

Operating temperature (°C)	Open-circuit voltage (V)	Maximum power density (mW/cm ²)	Maximum hydrogen generation rate (mL/min)
29.0±2.0	1.424	158.6	102.9
46.5±1.5	1.503	225.6	137.4

연료전지의 성능이 증가한다. 따라서 반응 온도가 증가할수록 단위면적 대비 높은 성능을 낼 수 있어 연료전지 스택의 크기가 줄어든다. 하지만 반응 온도가 증가하면 분해반응 속도 역시 증가하여 수소 발생률도 함께 증가한다. 이는 연료손실을 유발하여 연료이용효율을 감소시킨다. 연료이용효율이 감소하면 동일한 에너지를 얻기 위해서 더 많은 연료가 필요하다. 따라서 측정된 성능과 수소 발생률을 바탕으로 스택과 연료의 무게를 산정하고, 이를 고려하여 적절한 작동 온도에서 연료전지를 구동해야 한다.

3.4 시간의 영향

NaBH₄ 용액의 조성을 10 wt% NaBH₄+10 wt%

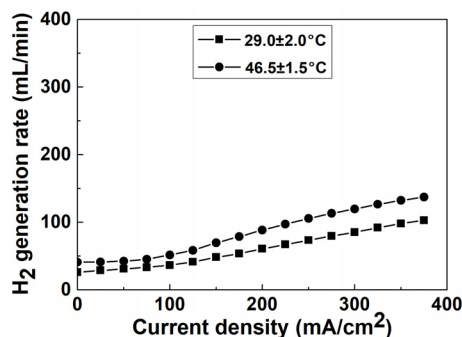


Fig. 7. Hydrogen generation rate when operating temperature was varied (fuel composition: 10 wt% NaBH₄+10 wt% NaOH+80 wt% H₂O and 5 wt% H₂O₂+5 wt% H₃PO₄+90 wt% H₂O)

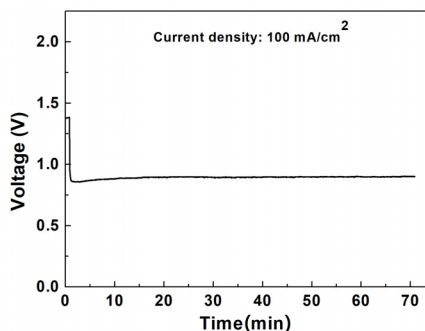


Fig. 8. Effect of operation time on fuel cell performance (fuel composition: 10 wt% NaBH₄+10 wt% NaOH+80 wt% H₂O and 5 wt% H₂O₂+5 wt% H₃PO₄+90 wt% H₂O)

NaOH+80 wt% H₂O로 선정된 후, 반응 시간에 따른 연료전지의 성능 변화를 확인하였다. 100 mA/cm²의 부하를 인가하였으며, 반응 온도는 28.6±0.6°C로 유지하였다.

Fig. 8에서 볼 수 있듯이 전류밀도 100 mA/cm²에서의 연료전지 성능은 70분 동안 비교적 안정하였다. 시간이 지남에 따라 반응으로 인한 열이 축적되어 반응 온도가 28.4°C에서 28.7°C로 다소 증가하였다. 이로 인해 작동 전압은 0.86 V에서 0.90 V로 약간 증가하였고, 시간당 전압 증가율은 약 34 mV/h였다. 평균 수소 발생률은 48.9 mL/min였다.

Khadke 등⁵⁾은 DBHPFC에 65 mA/cm²의 부하를 인가하여 반응 시간에 따른 연료전지의 성능 변화를 확인하였다. 55분 동안 전압이 1.55 V에서 1.30 V로 감소하였고, 시간당 전압 감소율은 약 273 mV/h이었다. Oh 등¹⁸⁾ 역시 DBHPFC에 100 mA/cm²의 부하를 인가하여 반응 시간에 따른 연료전지의 성능 변화를 측정하였다. 생성물의 축적으로 인해 80분 동안 전압이 0.91 V에서 0.79 V로 감소하였으며, 전압 감소율은 90 mV/h였다. 본 연구에서는 100 mA/cm²의 전류 밀도에서 성능을 측정했음에도 불구하고 연료전지의 성능이 70분 동안 안정적이었다. 따라서 본 연구에서 선정된 NaBH₄ 용액의 조성(10 wt% NaBH₄+10 wt% NaOH+80 wt% H₂O)은 장기간 가동 측면에서도 적합한 조성이라고 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 DBHPFC의 산화극 연료 조성이 연료전지 성능에 미치는 영향을 연구하였다. 먼저, 연료인 NaBH₄ 농도와 안정제인 NaOH 농도가 용액의 성질, 전기화학반응, 분해반응에 미치는 영향을 토대로 연료전지 성능에 미치는 영향을 규명하고자 하였다. NaBH₄ 농도가 증가하면 점성과 분해반응이 증가하는 부정적인 영향이 존재하였다. 그러나 반응 연료의 농도가 증가하는 긍정적인 영향이 우세하여 NaBH₄ 농도가 증가함에 따라 성능이 증가하였다. NaOH 농도가 증가하면 분해반응이 감소하는 긍정적인 측면

이 있었다. 그러나 점성이 크게 증가하여 이온의 이동도가 감소하는 부정적인 영향이 우세하여 NaOH 농도가 증가함에 따라 성능이 감소하였다. 따라서 NaBH₄ 농도와 NaOH 농도가 성능에 미치는 영향은 정반대로 나타났다. NaBH₄ 용액 조성을 10 wt% NaBH₄+10 wt% NaOH+80 wt% H₂O로 선정된 후, 반응 온도와 반응 시간이 성능에 미치는 영향을 확인하였다. 반응 온도가 증가하면 전기화학반응 속도뿐 아니라 분해반응 속도도 함께 증가하였다. 분해반응이 클수록 연료의 질량이 증가하기 때문에 전기화학반응 속도와 분해반응 속도를 모두 고려하여 적절한 온도를 선정해야 한다. 또한 반응 시간에 대한 영향을 확인하기 위해서 100 mA/cm²의 전류밀도에서 연료전지를 70분 동안 구동하였다. 비교적 높은 전류 밀도이었음에도 불구하고 70분 동안 안정적인 성능을 유지하였다. 본 연구에서 선정된 NaBH₄ 용액 조성은 장기간 가동에도 적합한 것으로 확인되었다. 본 연구에서는 기존의 연구와는 달리 산화극 연료 조성이 DBHPFC의 전기화학반응과 분해반응에 미치는 영향을 정량적으로 평가함으로써 산화극 연료 조성이 연료전지의 성능에 미치는 영향을 확인하였다. 본 연구의 결과는 DBHPFC의 운용 조건을 선정하는 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.

후 기

이 논문은 2021-2022년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구 결과입니다.

References

1. G. Ju, "Development status of domestic & overseas space exploration & associated technology", Journal of the Korean Society for Aeronautical and Space Sciences, Vol. 44, No. 8, 2016, pp. 741-757, doi: <https://doi.org/10.5139/JKSAS.2016.44.8.741>.
2. T. Y. Kim, S. Chang, and H. Heo, "Numerical study on the thermal design of lunar terrain imager system loaded on the Korea pathfinder lunar orbiter", Journal of the Korean Society for Aeronautical and Space Sciences, Vol. 47, No. 4, 2019, pp.

- 309-318, doi: <https://doi.org/10.5139/JKSAS.2019.47.4.309>.
3. T. H. Oh, "Gold-based bimetallic electrocatalysts supported on multiwalled carbon nanotubes for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell", *Renew. Energy*, Vol. 163, 2021, pp. 930-938, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.028>.
 4. G. H. Miley, N. Luo, J. Mather, R. Burton, G. Hawkins, L. Gu, E. Byrd, R. Gimlin, P. J. Shrestha, G. Benavides, J. Laystrom, and D. Carroll, "Direct $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 165, No. 2, 2007, pp. 509-516, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.062>.
 5. P. S. Khadke, P. Sethuraman, P. Kandasamy, S. Parthasarathi, and A. K. Shukla, "A self-supported direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell system", *Energies*, Vol. 2, No. 2, 2009, pp. 190-201, doi: <https://doi.org/10.3390/en20200190>.
 6. B. Šljukić, J. Milikić, D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, D. Macciò, and A. Saccone, "Electrocatalytic performance of Pt-Dy alloys for direct borohydride fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 272, 2014, pp. 335-343, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.080>.
 7. Z. Wang, J. Parrondo, C. He, S. Sankarasubramanian, and V. Ramani, "Efficient pH-gradient-enabled microscale bipolar interfaces in direct borohydride fuel cells", *Nat. Energy*, Vol. 4, 2019, pp. 281-289, doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0330-5>.
 8. T. H. Oh, "Effect of cathode conditions on performance of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell system for space exploration", *Renew. Energy*, Vol. 178, 2021, pp. 1156-1164, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.06.137>.
 9. W. Haijun, W. Cheng, L. Zhixiang, and M. Zongqiang, "Influence of operation conditions on direct $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ fuel cell performance", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 7, 2010, pp. 2648-2651, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.020>.
 10. R. Mahmoodi, M. G. Hosseini, and H. Rasouli, "Enhancement of output power density and performance of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell using Ni-Pd core-shell nanoparticles on polymeric composite supports (rGO-PANI) as novel electrocatalysts", *Appl. Catal. B: Environ.*, Vol. 251, 2019, pp. 37-48, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.064>.
 11. T. H. Oh, B. Jang, and S. Kwon, "Electrocatalysts supported on multiwalled carbon nanotubes for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 13, 2014, pp. 6977-6986, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.117>.
 12. S. S. Yu and T. H. Oh, "Cathode catalyst of direct borohydride/hydrogen peroxide fuel cell for space exploration", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 31, No. 5, 2020, pp. 444-452, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.5.444>.
 13. T. H. Oh, "Nickel-based catalysts for direct borohydride/hydrogen peroxide fuel cell", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 31, No. 6, 2020, pp. 587-595, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.6.587>.
 14. Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, K. Asaba, and S. Suda, "Evaluation of alkaline borohydride solution as the fuel for fuel cell", *J. Power Sources*, Vol. 126, No. 1-2, 2004, pp. 28-33, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.017>.
 15. H. B. Dai, Y. Liang, P. Wang, X. D. Yao, T. Rufford, M. Lu, and H. M. Cheng, "High-performance cobalt-tungsten-boron catalyst supported on Ni foam for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 33, No. 16, 2008, pp. 4405-4412, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.080>.
 16. H. Cheng and K. Scott, "Influence of operation conditions on direct borohydride fuel cell performance", *J. Power Sources*, Vol. 160, No. 1, 2006, pp. 407-412, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.097>.
 17. J. Wei, X. Wang, Y. Wang, J. Guo, P. He, S. Yang, N. Li, F. Pei, and Y. Wang, "Carbon-supported Au hollow nanospheres as anode catalysts for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells", *Energy Fuels*, Vol. 23, No. 8, 2009, pp. 4037-4041, doi: <https://doi.org/10.1021/ef900186m>.
 18. T. H. Oh, B. Jang, and S. Kwon, "Performance evaluation of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells with electrocatalysts supported on multiwalled carbon nanotubes", *Energy*, Vol. 76, 2014, pp. 911-919, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.09.002>.