

알칼리 붕소 수소화물 직접이용 연료전지에서의 전극촉매 연구

전 창성¹⁾, 송 광호²⁾, 김 성현³⁾, 이 관영*⁴⁾

Study of the Electrode Catalyst for Direct Borohydride Fuel Cell

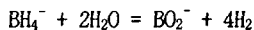
Chang-Sung Jun¹⁾, Kwang Ho Song²⁾, Sung Hyun Kim³⁾, Kwan-Young Lee*⁴⁾

Key words : Alkali borohydride (알칼리 붕소수소화물), Fuel Cell (연료전지), Non-precious metal electrode (비귀금속 전극), Direct Borohydride Fuel Cell (직접액체연료전지)

Abstract : Direct Borohydride Fuel Cell은 알칼리 붕소 수소화물의 수용액을 이용하는 연료전지로 연료의 직접 산화반응을 통해 기존의 DMFC(직접 메탄올 연료전지)보다 높은 전류밀도와 OCV(Open Circuit Voltage)를 나타낸다. 또한 액체 연료를 사용하므로 장치 구성이 간단하며, 사용하는 연료가 반응성이 높은 알칼리 붕소 수소화물로 이루어져 있기 때문에 탄화수소 계열의 액체 연료와 달리 전기화학 반응이 비귀금속 전극에서도 쉽게 이루어질 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 강알칼리 조건에서 전기화학 반응이 진행되므로 이에 적합한 재료로 장치를 구성해야 하며, 액체 상태의 연료가 전해질을 투과하는 현상인 크로스오버 문제를 해결해야 하고, 생성물인 BO_2^- 가 침적되어 전지효율을 떨어뜨리는 것을 방지해야 하는 문제점이 있다. 또한 알칼리 붕소 수소화물이 물과 반응하여 수소를 발생시키는 hydrolysis 반응을 억제하여야 하고 직접 산화반응만이 진행될 수 있도록 전지를 구성해야 연료효율을 높일 수 있다. 따라서 본 연구에서는 수소 생성반응인 hydrolysis 반응은 억제하고 연료의 직접 산화반응만을 진행시키기 위한 전극촉매에 대하여 연구하였다. 일반적인 저온형 연료전지의 전극촉매로 사용하는 Pt 등의 귀금속 촉매와, 귀금속 촉매를 대체할 수 있는 Ni 등의 비귀금속 촉매를 그 연구 대상으로 하였으며, 평가 방법으로는 unit cell station을 이용한 단위전지 성능측정 실험과 Potentiostat/Galvanostat을 이용한 half cell 실험을 병행하여 수행하였다.

1. 서 론

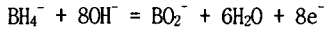
Borohydrides는 최근 수소의 저장 및 공급에 대한 요구와 직접반응을 이용한 연료전지의 연료로 이용됨에 따라 그 관심과 연구 필요성이 높아지고 있다. Borohydrides는 물(H_2O)과 다음과 같은 hydrolysis 반응을 통하여 수소를 생산하게 된다.



하지만 이러한 반응은 강한 알칼리용액에서는 억제되어 BH_4^- 이온 상태로 용액속에 존재하게 되는데, 이때 BH_4^- 의 직접 산화반응을 유도하는 적

절한 촉매를 사용하게 되면 다음과 같은 전기화학적 반응이 일어나게 된다.

-
- 1) 고려대학교 화공생명공학과
E-mail : mecatrrix@korea.ac.kr
Tel : (02) 923-3105 Fax : (02) 926-6102
 - 2) 고려대학교 화공생명공학과
E-mail : kimsh@korea.ac.kr
Tel : (02) 3290-3725 Fax : (02) 926-6102
 - 3) 고려대학교 화공생명공학과
E-mail : khsong@korea.ac.kr
Tel : (02) 3290-3719 Fax : (02) 926-6102
 - 4) 고려대학교 화공생명공학과*
E-mail : kylee@korea.ac.kr
Tel : (02) 3290-3299 Fax : (02) 926-6102



이러한 반응을 통해 BH_4^- 1mol당 8개의 전자를 이용할 수 있으며, 이를 통하여 BH_4^- 를 연료로 이용하는 연료전지를 구성할 수 있다.

이러한 연료전지를 Direct Borohydride Fuel Cell (DBFC)이라고 하며, 기존의 저온형 연료전지인 PEMFC, DMFC등에 비해 다음과 같은 특징을 갖는다. DBFC는 연료의 직접 산화반응을 통하여 전자를 이용하므로 높은 전류밀도를 나타내며, 액체연료를 사용하므로 PEMFC에 비해 장치 구성이 간단하고 연료의 취급이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 또한 탄화수소 계열에 비해 반응성이 큰 알칼리 붕소 수소화물을 연료로 사용하므로 기존 저온형 연료전지에서 이용되는 Pt, Ru 등의 귀금속 촉매를 Ni 등의 비귀금속 촉매로 대체하여 사용할 수 있을 것으로 기대되며, 이로 인해 연료전지의 상용화를 앞당길 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 sodium borohydride (NaBH_4)를 연료로 이용하는 직접산화반응 연료전지(DBFC)를 구성하였으며, 이러한 연료전지에 적합한 전극촉매에 대하여 연구를 수행하였다.

2. 실험

실험은 DBFC 단위전지 성능측정 장치를 구성하여 단위전지의 성능을 측정하는 방법과 half cell을 구성하여 촉매의 성능을 측정하는 방법을 병행하여 수행하였다. 실험에 사용한 전극촉매로는 환원법으로 직접 제조한 촉매와 상용촉매(Pt/C)를 함께 이용하였다.

2.1 전극촉매 제조

실험에 사용한 전극촉매(Metal/C)를 다음과 같은 환원법으로 제조하였다.⁽¹⁾ 먼저 원하는 담지량에 맞게 metal salt를 DI-water에 녹여 준비하고 이렇게 준비된 용액에 분산제인 sodium citrate ($\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 첨가하여 stirring하였다. 한편 용액의 pH에 따라 담지후의 최종 metal size가 달라지기 때문에 pH를 달리하며 그 변화를 살펴보았다. 이렇게 준비된 용액에 40°C, air 분위기에서 4시간동안 열처리하거나 또는 vacuum oven으로 불순물을 제거한 carbon black (Vulcan xc-72)을 첨가한 후 mixing을 위하여 sonication과 stirring을 하였다. 약 30분 정도 강하게 stirring을 한 후 NaBH_4 를 DI-water에 녹여 준비한 환원제 용액을 일정한 속도로 적정하였다. 그 후 또다시 magnetic bar를 이용하여 약 6시간동안 stirring하며 metal의 담지를 유도하였다. 이렇게 제조한 촉매 용액을 filtering 한 후 다량의 water 및 ethanol을 이용하여 washing 하여 촉매 slurry를 얻었으며, 이렇게 얻어진 slurry를 vacuum oven에서 약 2시간동안 100°C로 건조하여 촉매 Metal/C powder를

제조하였다. 이상의 제조 방법을 Figure 1에 나타내었다.

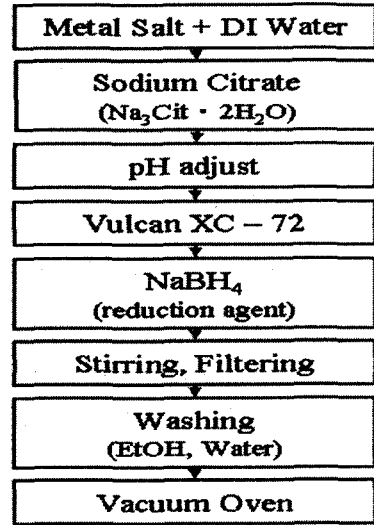


Fig. 1 Preparation procedure of catalyst by colloidal method. (Metal/C)

2.2 Three electrode system

촉매를 평가하기 위하여 half cell을 구성하여 Potentiostat/Galvanostat으로 3전극 실험을 수행하였다. 실험에 사용할 전극촉매를 Nafion과 혼합한 후 주사기를 이용하여 working electrode에 coating하였다. 이렇게 준비한 working electrode와 counter electrode, reference electrode를 연료와 전해질 용액등이 담겨있는 vial에 담아 촉매의 성능을 측정하였다.

사용한 전기화학적 방법으로는 cyclic voltammetry, chrono-techniques등을 병행하여 실험하였다.

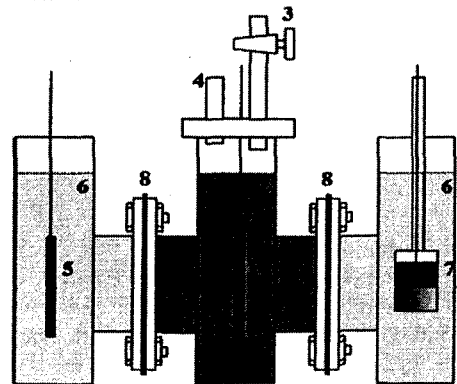


Fig. 2 Schematic diagram of the experiment set-up: (1) anode, (2) anolyte, (3) anolyte inlet, (4) H_2 gas outlet, (5) cathode, (6) electrolyte, (7) Hg/HgO reference electrode, and (8) Nafion membrane.⁽²⁾

2.3 단위전지 실험

직접 제조한 전극촉매와 상용촉매를 이용하여 MEA를 제작, 단위전지 성능을 평가하였다. 먼저 IPA(isopropyl alcohol)에 전극촉매와 Nafion solution을 혼합하여 촉매 ink를 준비하였다. 이 촉매 ink를 spray gun을 이용하여 carbon paper(5cm x 5cm)에 spraying법으로 분사 coating하여 전극을 제조하였다. 이후 Na⁺ 이온 교환막으로 전처리한 Nafion 전해질막(양이온 교환막)과 앞서 제작한 전극을 적층하여 hot pressing 법으로 MEA(Membrane Electrode Assembly)를 제작하였다. 이렇게 제작된 MEA를 이용하여 단위전지를 구성하였으며, 약 5시간동안 N₂를 이용하여 purging하며 cell 온도, humidifier 온도등을 조정하였다. 이후 전해질의 Na⁺ 이온 교환이 원활히 진행될 수 있도록 연

료를 이용한 활성화 작업을 수행하였다. 즉 DBFC 단위전지 운전조건과 동일하게 약 2-3일 정도 전지 성능 측정없이 운전하였다. 이때 사용한 연료는 NaBH₄(10wt%)와 NaOH(20wt%)를 DI-Water에 녹여 준비하였다.³⁾ 전지의 활성화를 수행한 후 연료를 교체하여 단위전지 성능을 측정하였으며, 연료극으로는 150ml/min의 유속으로 연료를 공급하였고 산소극으로는 200ml/min의 유속으로 air 또는 O₂를 공급하였다. 단위전지 성능 측정방법은 전류를 증가시켜 가며 전압을 측정하는 방법을 이용하였으며, 전류를 증가시킨 후 약 3분 정도의 시간을 갖고 전압이 안정된 후 측정하였다. 이렇게 측정된 전류값을 전극의 면적으로(25cm²) 나누어 current density를 얻었으며, current density와 voltage의 값을 서로 곱하여 power density를 얻었다.

3. 결과 및 토의

앞서 언급한 환원법으로 촉매를 제조하여 단위전지 및 half cell 실험을 수행하였다. 먼저 제조된 전극촉매를 다양한 분석기기를 통해 분석하여 원하는 촉매가 제조되었는지 확인하였으며, 이후 단위전지를 구성하여 촉매의 종류에 따라 전지 성능이 어떻게 변화하는지 알아보았다. 또한 half cell 실험을 통하여 촉매의 성능 및 반응경향을 살펴보았다.

3.1 전극촉매에 따른 단위전지 성능비교

저온형 연료전지에 일반적으로 사용되는 Pt(40wt%)/C 상용촉매(J/M)와 직접 제조한 Ni(40wt%)/C 촉매를 이용한 단위전지 성능을 비교하여 Figure 3에 나타내었다. Cathode 전극으로는 Pt(40wt%)/C 촉매를 0.4mg/cm²로 loading 하였으며, anode 전극으로는 Pt(40wt%)/C와 Ni(40wt%)/C 촉매등을 0.4mg/cm²로 loading 하였다.

연료극에는 NaBH₄(10wt%)+NaOH(20wt%) 용액을

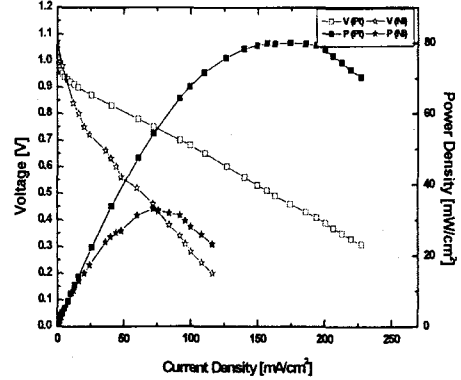


Fig. 3 Cell polarization data for the Ni/C and Pt/C electrode. (cell temp. 343K, anode-Ni/C or Pt/C 0.4mg/cm², NaOH(20wt%)+NaBH₄(10wt%)120ml/min, cathode-Pt/C 0.4mg/cm², O₂ 200ml/min)

150ml/min 으로 공급하였으며, 산소극으로는 O₂를 200ml/min으로 공급하였다. 전지성능 측정결과 그림에서도 알 수 있듯이 Pt/C를 사용한 경우 OCV(open circuit voltage)는 1.01V, current density 126mA/cm²(0.6V), power density 80mW/cm²를 보였으며, Ni/C를 사용한 경우 OCV는 1.07V, current density는 44mA/cm²(0.6V), power density는 33mW/cm²를 나타내었다. Ni/C를 사용한 경우 OCV는 Pt/C보다 높게 나타났으나, current density의 증가에 따라 voltage가 급격히 하락하여 전체적인 전지성능은 Pt/C 보다 낮게 나타났다.

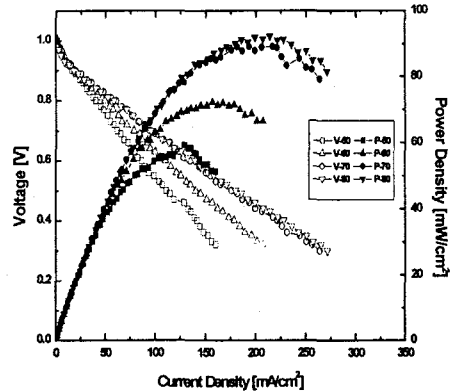


Fig. 4 Cell polarization data for the Ni/C+Pt/C electrode at different cell temperature. (cell temp. 323K, 333K, 343K, 353K: anode-Ni/C+Pt/C 0.4mg/cm², NaOH(20wt%) + NaBH₄(10wt%) 120ml/min, cathode-Pt/C 0.4mg/cm², O₂ 200ml/min)

3.2 운전 온도에 따른 단위전지 성능비교

Ni(40wt%)/C 촉매와 Pt(40wt%)/C 촉매를 혼합 사용하여 측정된 단위전지 성능을 Figure 4에 나타내었다. 실험 운전온도를 50, 60, 70, 80°C로 다르게 하여 측정하였으며, 결과에서 알 수 있듯이 온도가 높을수록 단위 전지 성능이 높게 나타났다. 그러나 80°C의 경우 70°C보다 큰 차이가 없었으며, 운전온도가 높을수록 추가적인 가열이 필요하므로 DBFC의 적정 운전 온도는 70°C인 것을 알 수 있었다. 한편 Figure 4의 단위전지 성능 측정 그래프는 anode의 전극촉매로 Pt/C + Ni/C = 0.2mg/cm² + 0.2mg/cm²를 사용한 결과인데, 이는 앞선 연구의 Pt/C의 loading 양 중 50%를 Ni/C로 대체한 것이다. 결과 그래프에서 알 수 있듯이 Ni/C로 50% 대체하여도 Pt/C 만을 사용한 결과에 상응하는 단위전지 성능을 나타내었다.

4. 결론

알칼리 붕소 수소화물 용액을 연료로 이용하는 연료전지를 구성하여 단위전지 실험을 수행하였다. 환원법으로 Metal/C 전극촉매를 제조할 수 있었으며, 여러 변수에 따른 영향을 살펴보았다. 상용촉매인 Pt/C를 이용하여 cathode, anode 각각에 0.4mg/cm²로 loading 하여 단위전지 성능을 측정된 결과 약 80mW/cm²의 power density를 나타내었다. 한편 DBFC의 큰 장점으로 생각되는 비귀금속 전극촉매의 사용 가능성에 대하여 실험하였다. 직접 제조한 Ni/C촉매를 사용한 단위전지 실험에서 약 33mW/cm²의 power density를 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 귀금속 촉매인 Pt/C를 비귀금속 촉매인 Ni/C로 100% 대체할 경우 Pt/C의 단위전지 성능에 비해 50%이하의 성능을 나타내었다. 하지만 Pt/C의 loading 양 중 50%정도를 Ni/C로 대체하여 측정된 단위전지 성능에서는 거의 대등한 단위전지 성능을 나타내었다.

알칼리 붕소 수소화물 직접이용 연료전지(DBFC)는 기존 저온형 연료전지 PEMFC, DMFC등의 장점을 골고루 갖고 있으며, 비귀금속 전극촉매의 사용 가능성으로 인하여 최근 주목받고 있는 신개념 연료전지이다. 하지만 아직 기존의 연료전지에 비해 연구가 활발하지 못하며, 연구 성과도 미비한 수준이다. 보다 다양한 부분에서 활발한 연구가 진행될 수 있다면, 연료전지의 상용화를 앞당길 수 있을 것으로 기대된다.

References

[1] Jianhuang Zeng, Jim Yang Lee, (2005), "Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol

electro-oxidation under acidic conditions," Journal of Power Sources 140, 268-273

- [2] Bin Hong Liu, Zhou Peng Li, Seijirau Suda, (2004), "Electrocatalysts for the anodic oxidation of borohydrides," Electrochimica Acta 49, 3097-3105
- [3] Z.P. Li, B.H. Liu, K. Arai, K. Asaba, S. Suda, (2004), "Evaluation of alkaline borohydride solutions as the fuel for fuel cell," Journal of Power Sources 126, 28-33
- [4] Bin Hong Liu, Zhou Peng Li, and Seijirau Suda, (2003), "Anodic Oxidation of Alkali Borohydrides Catalyzed by Nickel," Journal of The Electrochemical Society, 150(3), A398-A402
- [5] Elöd Gyenge, (2004), "Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: implications for direct borohydride fuel cells," Electrochimica Acta 49, 965-978