

직접 암모니아 음이온 교환막 연료전지 연구 동향

⁺김선엽·채지언·최지선·이선엽·박철웅

한국기계연구원 친환경에너지변환연구부 모빌리티동력연구실 (2023년 8월 16일 접수, 2023년 9월 23일 수정, 2023년 9월 24일 채택)

Research Trend of Direct Ammonia Anion - Exchange Membrane Fuel Cells

⁺Seonyeob Kim·Ji Eon Chae·Jiseon Choi·Sunyeop Lee·Cheolwoong Park

Dept. of Mobility Power Research, Eco-Friendly Energy Conversion Research Division Korea Institute of Machinery & Matrials, Daejeon 34103, Korea (Received September 16, 2023; Revised September 23, 2023; Accepted September 24, 2023)

요약

지구 온난화로 인한 이상기후 현상이 빈번하게 발생함에 따라 많은 국가들이 탄소 중립을 선언하였고, 수 소경제 사회로의 진입을 위해 노력하고 있다. 이때 암모니아는 수소 저장 밀도가 높아 수소 캐리어로써의 역할로 주목받고 있을 뿐만 아니라 무탄소 연료로써 활용의 역할도 주목받고 있다. 특히 암모니아 연료전지에 있어서, 음이온 교환막 연료전지에서는 별도의 암모니아 분해 장비나 수소 고순도화 장비가 필요 없이 암모니 아를 바로 연료전지로 공급해 줄 수 있다는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 음이온 교환막 연료전 지의 작동 원리 및 연구 동향을 살펴보고 이를 바탕으로 음이온 교환막 연료전지에서 암모니아를 직접 연료로 활용한 연구 사례들을 알아보고자 한다.

Abstract - As abnormal climatic event occur frequently due to global warming, many nations have proclaimed their commitment to achieving carbon neutrality and are actively pursuing a transition toward a hydrogen economy. At this time, ammonia has garnered significant attention not only as a high-capacity hydrogen carrier but also as a promising candidate as a carbon-free fuel. In particular, anion exchange membrane fuel cells offer the advantage of directly supplying ammonia to the fuel cell, eliminating the necessity for separate ammonia decomposition or hydrogen purification. Therefore, in this study, the operation principle and research trend of the anion exchange membrane fuel cell are reviewed, and several research using ammonia as a fuel in anion exchange membrane fuel cell are also investigated.

Key words : ammonia, zero-carbon fuel, low-temperature fuel cell, anion exchange membrane fuel cell(AEMFC), direct ammonia fuel cell(DAFC)

I. 서 론

최근 이상기후 현상 발생 빈도가 급격히 증가함에 따라 전 세계적으로 기후 변화의 심각성을 인식하고 파리협약과 같은 국제적인 약속을 통해 지구 연평균 기온 상승 폭을 1.5 ℃ 미만으로 억제하기 위한 많은 정책을 내놓고 있다. 이를 위해 이산화탄소 순 배출량 을 2030년까지 2010년 대비 최소 45%까지 감소시킬 필요가 있으며, 2050년에는 net-zero에 도달하여야 이 러한 연평균 기온 상승 폭을 만족시킬 수 있어, 많은 국가들이 탄소 중립 시대 도래의 필요성을 실감하며 탄소 중립을 선언하고 있다. [1, 2] 이에 우리나라도 2020년에 탄소 중립을 선언하였고, 이와 관련하여 '탄

[†]Corresponding author:sykim@kimm.re.kr Copyright © 2023 by The Korean Institute of Gas

소중립기본법' 등을 만들어 탄소중립을 법제화하였 으며, '2050 탄소중립 추진전략', '2050 장기저탄소발 전전략(LEDS)', '2030 국가온실가스감축목표(NDC)' 등을 제시한 바 있다. 이에 따르면2050년까지 탄소 배 출량 net-zero를 달성하기 위해서는 산업 전 분야에 걸 쳐 많은 노력이 필요하고 특히 발전, 산업, 수송 등 여 러 분야에 걸쳐 수소의 중요성이 언급되고 있다. 이는 해외에서도 마찬가지로 수소경제 사회로의 전환을 대비하고 있으며, 특히 일본의 경우 호주에서 그린수 소를 수입해 오기 위한 계획을 마련하고 있다. [3] 우 리나라 역시 지리적 특성상 신재생에너지를 바탕으 로 한 전력 생산이 용이하지 못하기 때문에 그린 수소 생산 단가가 매우 높다. [4] 따라서 일본과 마찬가지로 국내에서도 수소경제를 실현하기 위해서는 해외에서 의 수소 수입을 고려하고 있으며, 마찬가지로 호주에 서 생산된 그린수소를 수입해 오는 시나리오를 계획 하고 있다. [3, 4] 그러나 수소 기체의 경우 부피당 에 너지밀도가 매우 낮아 해외에서 수입해 오는 경우와 같이 장거리 운송에 있어서 경제성을 확보하기 위해 서는 에너지밀도를 보다 높인 액화 수소의 형태로 운 반해야 하는데, 이 경우 증발 가스(Boil-off gas, BOG) 가 많이 발생하여 장거리 운송에 불리하다는 단점이 있다.

따라서 최근 이러한 액화수소의 단점을 보완하기 위한 수소 운반 방법 중 하나로 암모니아가 각광 받고 있다. Table 1과 같이 암모니아의 경우 상온의 낮은 압 력에서도 쉽게 액화가 가능하여 저장과 장기 운송이 유리하다는 장점을 지니고 있으며, 무게당 수소 밀도 도 높은 편에 속해 높은 에너지 저장밀도를 갖는 유망 한 기술로써 여겨지고 있다. 더불어 암모니아는 예전 부터 비료와 같이 산업적인 용도로 많이 쓰여 왔기 때 문에, 기 구축된 생산 및 수송 인프라를 활용 가능하다 는 장점 또한 갖고 있어 인프라 구축 비용 측면에서 크 게 유리하다고 볼 수 있다. 이에 대해 미국 DOE 산하

	Value
무게당 수소 함량 (wt.%)	17.65
부피당 수소 함량 (kg/liter)	0.105
끓는점 (@1atm) (℃)	-33.5
액화 압력 (@25 °C) (bar)	9.9
발열량 (MJ/kg)	18.6
물 용해도 (@1bar, 20℃) (g/g)	0.346

Table 1. Properties of Ammonia

ARPA-E 발표에 따르면 동일 에너지를 배터리에 저 장하기 위해서는 최대 약 1억 달러 수준의 설비 투자 가필요한 반면, 암모니아의 경우 약 10만 달러 수준의 비용이 필요하다고 언급한 바 있어 저장 설비 구축 비 용 측면에서 매우 유리하다는 것을 알 수 있다. [5] 따 라서 호주나 사우디아라비아 같은 경우 재생에너지 로 생산한 그린수소를 바탕으로 그린 암모니아를 생 산하여 수출할 계획을 갖고 있으며, Yara와 같은 암모 니아 생산 기업에서는 재생에너지를 사용하여 암모 니아를 생산하는 실증 사업을 추진 중에 있다. [6]

이렇듯 암모니아는 수소 캐리어로써 많은 관심을 받고 있고 생산한 그린 암모니아를 활용하기 위해 다 시 수소로 전환하는 암모니아 크래킹 관련 연구들도 세계적으로 다수 진행되고 있다. [7-9] 그러나 근래 들 어 이러한 암모니아를 '수소 캐리어'로써의 역할뿐만 아니라 탄소를 포함하지 않은 '무탄소 연료'로써 선박 엔진, 자동차 엔진, 연료전지 등에 활용하고자 하는 연 구들이 다수 진행되고 있다. [10-14]

특히 연료전지 같은 경우 고온형 연료전지인 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)에서는 암모니아를 크래킹하지 않고 직접 연료로써 스택에 공급해도 고온 분위기로 인해 암모니아가 질소와 수 소로 크래킹 된다는 특성을 갖고 있어 직접 암모니아 연료전지로써 많이 연구되고 있으며, 일본에서는 1 kW급 SOFC 스택에 대한 실험을 진행한 바 있다. [15] 그러나 암모니아에 포함된 질소와 더불어 고온 분위 기로 인해 분리판 등 연료전지 스택 부품의 질화 현상 으로 내구성이 떨어질 수 있다는 문헌도 있어 이와 관 련된 많은 기초 연구가 필요할 것으로 보인다. [16] 또 한 스택 후단 촉매 연소기 등에서 NOx 발생의 여지도 있어 이와 관련된 많은 연구들을 요하고 있다. [17]

온도가 낮은 환경에서 운행할 수 있는 저온형 연료 전지로써 그동안 자동차용, 가정용, 발전용 등으로 많 이 개발되어 온 양성자 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)의 경우, 암모니아가 스택 에 소량만 공급되어도 피독 현상으로 인해 성능이 급 감하는 현상이 발생한다. [18] 따라서 암모니아를 연 료로 사용하기 위해서는 외부에 암모니아를 수소와 질소로 크래킹 해주는 장비와 더불어 수소의 순도를 높일 수 있는 장비 역시 추가되어야 암모니아를 연료 로 사용할 수 있다. 그러나 음이온 교환막 연료전지 (Anion Exchange Membrane Fuel Cell, AEMFC)의 경 우 암모니아를 스택에 직접 공급하여 연료로써 활용 할 수 있다는 장점이 있어 최근 들어 세계적으로 관련 연구들이 차츰 발표되고 있다.

따라서 본 연구에서는 우선 AEMFC의 특징과 더불 어 AEMFC 관련 연구 이슈 및 동향에 대해 알아보고, 이를 바탕으로 암모니아를 직접 연료로써 활용할 수 있는 AEMFC의 작동 원리 및 관련 연구 동향들에 대 해 살펴보고자 한다.

II. 음이온 교환막 연료전지 특성 및 연구 동향

2.1. AEMFC 작동 원리 및 특성

차량용 연료전지로 널리 활용되고 있는 양성자 교 환막 연료전지(PEMFC)의 경우, anode 측으로 수소기 체가 들어온 뒤 전기화학반응을 일으켜 전해질막을 기준으로 anode에서 cathode로 수소 이온이 전달되고, cathode 측에서는 산소와 반응해 물을 생성하며 전기를 생산한다. 그러나 음이온 교환막 연료전지(AEMFC) 의 경우, Fig. 1 및 수식(1-3)과 같이 cathode 측으로 들 어온 산소와 물이 전기화학반응을 일으켜 전해질막 을 통해 수산화 이온(OH)이 cathode에서 anode 측으로 전달된다. 이후 anode 측에서는 수소와 반응하여 물을 생성하고 전기를 생산한다. 즉 전해질막을 통해 수소 이온이 이동하는 PEMFC의 경우 산성 분위기에서 작동 하고, 수산화 이온(OH)이 이동하는 AEMFC의 경우 염기성 분위기에서 작동한다. 이때 산성 분위기에서 는 산소환원반응의 열역학적 과전압이 높아 cathode 측에서의 빠른 반응을 위해선 비싼 백금 촉매 사용을 요한다는 단점이 있다. [19] 반면에 염기성 분위기에 서는 상대적으로 산소환원반응이 용이하게 일어나 비백금계촉매 선택의 폭이 넓다는 장점을 갖고 있다. 또한 AEMFC는 불소계 진해질막을 사용하는 PEMFC 와 달리 탄화수소계 전해질막 등의 사용도 가능하다 는 특징이 있어, 보다 저렴한 고분자 전해질막 소재 사 용이 가능하다는 장점을 갖고 있다. 따라서 연료전지 의 단가를 낮출 수 있는 차세대 연료전지 기술로 주목 받고 있다.



Fig. 1. Schematic diagram of a typical AEMFC.

Anode: $2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^- (E^\circ = -0.83V)$ (1)

 $Cathode: O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- (E^o = 0.40V)$ (2)

$$Overall: 2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \ (E^o = 1.23V)$$
(3)

반면에 AEMFC 같은 경우 PEMFC와 달리 Fig. 1 및 수식(2)와 같이 H₂O가 막을 수화시키기 위한 용도뿐 만 아니라 cathode 측에서 수산화 이온(OH)을 생성하 기 위해 전기화학반응에 직접 참여하는 반응물이기 때문에 고전류밀도 운전 시 cathode 측에서는 dehydration이 발생할 수 있고 anode 측에서는 flooding이 발생할 가능성이 있다. 따라서 연료전지의 성능 증대 를 위해서는 양쪽 전극 간의 물의 밸런스를 잘 맞춰줘 야 하는 특성을 갖고 있다.

또한 AEMFC의 경우, 셀이 대기 중 400 ppm 수준 의 이산화탄소만이라도 노출될 경우 Fig. 2와 같이 탄 산염 이온 및 중탄산염 이온이 형성되고, 이는 수산화 이온(OH) 대비 전도도가 떨어져 셀 성능이 급감하게 되는 이산화탄소 피독 현상이 발생한다. [20] 따라서 cathode 측에 CO₂를 포함하지 않는 가스를 공급해야 한다는 단점이 있다.

이렇듯 많은 장점을 갖고 있는 반면 극복해야할 문 제들도 많은 AEMFC는 미국 DOE에서도 관심을 갖고 AEMFC에 대한 마일스톤을 Table 2와 같이 제시하였 다. [21] DOE에서 제시한 AEMFC의 궁극적인 목표는 PGM-free 계열의 촉매를 사용하며 운전 온도 80℃ 이 상, 운전 압력 250 kPa 이하 정격 출력 조건에서 1,000 mW/cm² 출력밀도를 보일 것을 제시한 바 있어, 많은 연구진들이 이러한 마일스톤에 맞게 AEMFC 성능 개 발을 진행 중에 있다. 특히 많은 연구 그룹들이 음이온 교환막의 이온전도도를 높이기 위한 소재 개발 연구를



Fig. 2. CO_2 poison ing p henomenon in AEMFC.

 Table 2. US DOE AEMFC MEA milestones[21]

Year	Milestone
2021	Initial performance: 100 mW/cm ² at 0.8 V with \leq 0.2 mgPGM/cm ² ; H2/air, T \geq 80 °C; P \leq 250 kPa
2022	Initial performance: 0.65 V at 1,000 mA/cm ² on H ₂ /O ₂ ; T≥80 °C; P≤150 kPa; total PGM loading ≤0.2 mg/cm ² Durability: ≤10% voltage degradation over 1,000 h; T≥80 °C; P≤150 kPa; total PGM loading ≤0.2 mg/cm ²
2023	Durability (CO2 tolerance): \leq 0.65 mV loss for steady state operation at 1.5 A/cm2 in H2/air scrubbed to 2 ppm COS
2024	Durability (catalyst): H2/air (CO ₂ -free) after AST \leq 40% loss after 10,000 square-wave cycles 0.6–0.95 V, \leq 0.125 mg/cm2 Durability (membrnae): H2 croessover \leq 15 mA/cm2 during 1,000 h OCV hold at 70% RH and \geq 80 °C, H ₂ /N ₂
2025	Initial performance: 1,000 mW/cm ² at 0.65 V; H2/air (CO ₂ -free) with total PGM loading \leq 0.2 mg/cm ² , T \geq 80 °C; P \leq 250 kPa
2030	Initial performance: $\geq 600 \text{ mW/cm}^2$ under H ₂ /air (maximum pressure of 1.5 atm) in PGM-free MEA
Ultimate	Initial performance: \geq 1,000 mW/cm ² at rated power; PGM-free; H ₂ /air; T \geq 80 °C; P \leq 250 kPa

수행하고 있고, 비백금계 촉매 사용 시에도 높은 셀 성 능과 안정성을 보이기 위한 촉매 소재 개발 연구도 수 행 중에 있으며, 물 관리 연구, CO₂ 피독 현상 해결을 위한 연구 등을 수행 중에 있다. 2.2절에서 이에 대해 살펴보도록 하겠다.

2.2. AEMFC 연구 동향

음이온 교환막 연료전지(AEMFC)는 2001년 Agel 등 연구진이 셀 환경에서 약 20 mW/cm² 수준의 출력 밀도를 처음으로 학계에 보고하며, 비록 낮은 성능이 지만 AEMFC의 feasibility를 보여준 바 있다. [22] 이 후 2006년에는 Varcoe 등의 연구진이 약 60 mW/cm² 수준의 여전히 낮은 셀 출력밀도를 보고하였다. [23] 이러한 낮은 성능의 원인 중 하나는 음이온 교환막의 낮은 이온전도도 때문인데, 2001년, 2006년에 보고된 전해질막의 이온전도도는 0.1 mS/cm, 14 mS/cm 수준 으로 PEMFC의 전해질막 대비 매우 낮은 수준이었다. [24] 따라서 많은 연구진들이 이러한 낮은 이온전도도 를 극복하기 위해 음이온 교환막의 고분자 소재 개발 에 힘써왔고, 최근 10 년간 높은 이온전도도의 음이온 교환막들이 다수 보고되어 왔다. 특히 전극에서의 빠 른 kinetics 및 이온전도도 증대와 더불어 CO, 용해도 를 감소시키기 위해 80℃ 이상에서도 안정성을 가지 는 음이온 교환막들이 많이 발표되고 있다. [24, 25]

또한 앞선 2.1절에서 언급하였듯이 AEMFC는 염 기성 분위기에서 운행되기 때문에 비백금계 촉매 선 택의 폭이 넓다는 장점이 있어 이와 관련된 많은 연구 들이 진행 중에 있다. [21] Yang 등은 cathode 촉매로 비백금계 촉매 MnCO₂O₄/C를 사용하여 1,200 mW/cm² 의 높은 성능을 달성한 바 있다. [26] 이외에도 cathode 측에 적용하기 위한 비백금계 촉매로 많은 연구 그룹 들이 Fe-N-C, Ag 계열의 촉매에 대해 연구를 진행 중 에 있다. [27, 28]

음이온 교환막 및 촉매 소재 단에서의 연구들을 바 탕으로 연료전지에 공급되는 가스의 습도 및 운전 온 도 등 셀의 작동 조건에 대한 최적화하는 연구들도 수 행되어 오고 있으며, Hunag 등은 운전 온도 80℃ 조건 에서 상대습도를 최적화하여 3,400 mW/cm² 수준의 높은 셀 출력밀도를 보고한 바 있다. [29]

이러한 AEMFC 연구들 대부분은 현재 cathode 측에 공기가 아닌 산소를 넣어주고 있는데, 이는 AEMFC 에 CO2가 미량이라도 공급될 경우 성능저하 현상이 나타나기 때문이다. AEMFC에 이산화탄소가 공급되 면 중탄산염 이온 및 탄산염 이온이 생성되어 막에서 의 이온전도도 저하 문제뿐만 아니라 pH를 낮춰 열역 학적으로 anode potential을 증가시키고, 탄산염 축적 으로 인해 anode에서의 전하전달 저항 증대 및 kinetic 과전압 증가로 인해 연료전지의 성능을 하락시킨다. [30] 따라서 많은 연구 그룹들이 AEMFC에서 발생하 는 이산화탄소의 피독 현상에 대한 분석과 더불어. 모 델링을 바탕으로 셀 작동온도, 가스 유량, 운전 전류밀 도 등에 따른 AEMFC에서의 탄산염화 작용에 대한 분석을 수행 중이다. [30-32] 특히 Ziv 등은 고 전류밀 도 구간에서 탄산염 이온과 중탄산염 이온이 감소하는 현상을 바탕으로 주기적인 고 전류밀도 운전을 통해 탄산염 이온과 중탄산염 이온을 제거하는 'self-purging process'를 제안하며, 운전 전략을 통해 AEMFC의 CO₂ 피독 영향을 최소화하고자 하였다. [31]

이외에 AEMFC는 수소 이외에 다양한 연료를 직접 사용할 수 있다는 특징을 갖고 있어, 알코올 계열과 N-base의 액상 연료들을 바탕으로 한 AEMFC 연구들 이 다수 진행되어 왔다. [24] 특히 N-base 연료 같은 경 우 산성 환경에서 작동하는 PEMFC에서는 적합하지 않은 반면, 염기성 분위기에서 작동하는 AEMFC에서 는 사용이 용이하다는 장점이 있다. [33] 이에 많은 연 구자들이 하이드라진, 암모늄 카보네이트와 같은 연 료를 직접 연료전지에 공급하는 연구들을 수행해 왔 고, 특히 최근 무탄소 연료로써 각광받고 있는 암모니 아 연료를 직접 AEMFC에 공급하는 연구들도 차츰 진행되어 오고 있다. 이와 관련하여 3절에서 암모니 아 AEMFC 작동 원리 및 이슈와 더불어 직접 암모니 아 AEMFC 연구 동향에 대해 살펴보도록 하겠다.

III. 직접 암모니아 음이온 교환막 연료전지 연구 동향

3.1. 암모니아 AEMFC 작동 원리 및 이슈

암모니아는 통상적으로 400~600 ℃ 이상의 고온에 서 촉매 환경 하에 수소와 질소로 분해되어진다. 따라 서 고체 산화물 연료전지(SOFC)와 같은 작동온도가 높은 고온형 연료전지에서 암모니아를 연료로 사용 할 경우, 암모니아가 높은 작동온도로 인하여 질소와 수소로 분해되고, 분해된 수소가 일반적인 SOFC 작 동 방식과 같이 전기화학반응에 참여한다.

그러나 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)와 같이 작동온도가 상대적으로 낮은 저온형 연료전지에서는 연료전지 내부에서의 암모니아 분해가 용이하지 않 기 때문에 외부에 별도의 암모니아 분해 장치를 두고 이 장치의 온도를 높여 암모니아를 질소와 수소로 분 해한 후 셀로 주입할 수 있다. 이때 PEMFC 같은 경우 특히 암모니아 피독 현상으로 인해 수소 순도를 높일 수 있는 별도의 장치를 거친 후 연료전지 셀로 주입해 야 한다. Hu 등은 이러한 PEMFC에서의 암모니아 피 독에 관한 연구를 수행했는데, anode와 cathode에 소 량의 암모니아만 주입되더라도 성능이 하락함을 확 인하였으며, 특히 anode 및 cathode 각각 암모니아 1 ppm, 5 ppm이 공급될 경우 성능 하락 폭이 매우 커짐 을 확인하였다. 이러한 성능 저하 현상의 주원인으로, 막에서 암모니아 흡착으로 인해 생성된 암모늄 이온 이 전해질막의 산성과 전도도를 감소시키며, proton 의 이동을 방해하기 때문이라 언급하였다. [18]

이때 음이온 교환막 연료전지(AEMFC) 같은 경우, PEMFC와 같이 저온의 환경에서 운전함에도 불구하

고 별도의 암모니아 분해 장치 및 고순도화 장비 없이 암모니아를 직접 연료로써 활용할 수 있다는 특징을 갖고 있다. AEMFC 내 anode 측에 Fig. 3과 같이 암모 니아가 공급될 경우, 수식(4)와 같은 암모니아 산화 반 응 (Ammonia Oxidation Reaction, AOR)이 일어나고, cathode 측에서는 수식(5)와 같이 산소 환원 반응 (Oxygen Reduction Reaction, ORR)이 일어난다. [34] 즉 AEMFC는 직접 암모니아 연료전지(Direct Ammonia Fuel Cell, DAFC)로써 활용 가능하기 때문에, 암모 니아 분해 장치와 수소 고순도화 장비가 필요 없어 시 스텎의 footprint를 크게 줄일 수 있다는 장점을 갖고 있다. 그러나 앞서 언급하였듯이 음이온 교환막의 이 온전도도 등 성능이 증대 된지 오래되지 않아, 2018년 도 이전에는 직접 암모니아 음이온 교환막 연료전지 관련 연구들이 많이 진행되지는 못했으며 출력 성능 도 매우 낮아 실현 가능성을 보는 수준의 연구가 진행 되어 왔었다. [35-37] 그러나 음이온 교환막 성능이 증 대됨에 따라 2018년부터는 보다 높은 출력 성능 결과 가 발표되었으며 현재까지 꾸준히 관련 연구들이 진 행 중에 있다. [38-43]

Anode:
$$2NH_3 + 6OH^- \rightarrow N_2 + 6H_2O + 6e^-$$
 (4)
($E^\circ = -0.77V$)

Cathode : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ($E^o = 0.40V$) (5)

 $Overall: 4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O(E^o = 1.17V)$ (6)

그러나 이렇게 암모니아를 직접 AEMFC에 공급할 경우, 보고된 문헌들에 따르면 OCV(Open Circuit Voltage)가 0.11~0.85 V 수준으로 이론 OCV인 1.17 V



Fig. 3. Schematic diagram of a direct ammonia AEMFC.

Year	Fuel	Oxidant	Membrane	Catalyst		Cell	Back		Peak Power	
				Anode	Cathode	Temperat ure [℃]	Pressure	[V]	Density [mW/cm ²]	Ref.
2010	35 wt% aque- ous NH3	O ₂	Resin-PVA	PtRu/C	MnO ₂ /C	25	-	0.85	0.75	35
	35 wt% aque- ous NH ₃	Air	Resin-PVA	CDN/C	MnO ₂ /C	25	-	0.81	9	
	NH ₃ gas	Air	Resin-PVA	CDN/C	MnO ₂ /C	25	-	0.75	5	
	NH ₃ gas	O ₂	CPPO-PVA	CDN/C	MnO ₂ /C	25	-	0.85	16	
2012	NH ₃ gas	21 % O ₂ -N ₂	Tokuyama A201	Pt/C	Pt/C	50	-	0.37	-	36
	NH ₃ gas	21 % O ₂ -N ₂	Tokuyama A201	PtRu/C	Pt/C	50	-	0.54	-	
	NH ₃ gas	21 % O ₂ -N ₂	Tokuyama A201	Ru/C	Pt/C	50	-	0.08	-	
2014	0.2 M NH ₃ + 1 M KOH	O ₂	AHA	Pt/C	Pt/C	80	-	0.36	0.22	37
2018	1 M NH ₃	Air	AMI-7001	Pt/C	Pt/C	25	Ambient	0.11	0.07	- 38
2010	1 M NH ₃	Air	AMI-7001	Pt/C	Pt/C	65	Ambient	0.18	0.26	
2018	NH ₃ + aq. Base	O ₂	-	Pt-base	Non-PGM	100	-	0.7	420	39
2019	3 M NH ₃ in 1 M KOH	O ₂	PAP-TP	PtIr/C	Acta 4020	80	Ambient	0.63	121	40
	3 M NH ₃ in 3 M KOH	O ₂	PAP-TP	PtIr/C	Acta 4020	80	Ambient	0.63	135	
	3 M NH ₃ in 5 M KOH	O ₂	PAP-TP	PtIr/C	Acta 4020	80	Ambient	0.63	117	
2020	16 M NH ₃	O ₂	Tokuyama membrane	PtIr/C	Ag-base	120	An: 3 barg Ca: 2 barg	0.68	180	41
	12 M NH ₃ + 2.5 M KOH	O ₂	Tokuyama membrane	PtIr/C	Ag-base	100	An: 3 barg Ca: 2 barg	0.72	280	
2021	NH ₃ gas + N ₂	O ₂	PiperION membrane	PtIr/C	Acta 4020	95	An: Ambient Ca: 0.2Mpag	0.65	75	42
2022	7 M NH ₃ + 3 M KOH	O ₂	PiperION membrane	PtIr/C	MnCo ₂ O ₄	110	An: 2 barg Ca: 2 barg	0.75	410	43

 Table 3. Research status of direct ammonia AEMFCs[34-43]

대비 매우 낮으며, 보고된 출력밀도 또한 아직은 420 mW/cm² 수준이 가장 높은 출력밀도여서 수소 연료를 이용하는 AEMFC 대비 성능이 매우 낮은 수준에 머 물러 있다. 이는 주로 느린 AOR kinetics 때문으로 알 려져 있으며, 막을 통한 암모니아 크로스오버 현상 등 도 역시 성능 하락의 주원인으로 언급되고 있다. [34, 42] 따라서 암모니아를 연료로 사용하며 보다 높은 출 력밀도를 얻기 위해 많은 연구들이 암모니아수에 수 산화칼륨(KOH) 용액을 같이 셀에 공급하여 성능을 테스트하는 연구를 수행 중에 있다.

KIGAS Vol. 27, No. 3, September, 2023

그러나 이렇게 암모니아 연료를 사용하기 위해 암 모니아수 및 수산화칼류(KOH) 용액 혼합 공급을 수 행 할 경우, 시스템이 매우 복잡해질 수 있다는 단점을 갖게 된다. 즉 액상 연료를 사용함에 따라 셀에서 사용 하고 나온 암모니아수를 재순환 시킬 때 농도를 맞추 어 주어야 하는 점, 수산화칼륨(KOH) 용액을 공급 및 보관하기 위해 별도의 공간을 마련해야 하는 점 등 시 스템이 커지고 복잡하게 되는 단점을 지니고 있다. 더 불어 액상 연료를 사용함에 따라 cathode 측에서의 flooding 문제도 발생할 가능성이 커지며, 암모니아 크로스오버를 촉진시킬 수 있는 점, 전도성 액상 물질 사용으로 인한 부식성 등의 문제가 있다. 더불어 기체 상태의 암모니아 대비 에너지 저장 밀도 역시 떨어진 다는 단점이 있다. [42] 따라서 이를 극복하기 위해 수 산화칼륨(KOH) 용액 공급 없이 높은 성능을 내기 위 한 연구와 더불어 암모니아수가 아닌 암모니아 기체 연료를 AEMFC에 적용하는 연구도 진행되고 있다.

3.2. 직접 암모니아 AEMFC 연구 동향

앞선 3.1절에서 언급한 것처럼, 음이온 교환막 연료 전지(AEMFC)에 암모니아 연료를 공급하기 위해 암 모니아수 및 암모니아 기체를 공급하는 연구들이 Table 3과 같이 다수 진행되고 있다. [35-43] 특히 전하 전달 저항(charge transfer resistance)를 감소시키기 위해 암모니아수에 수산화칼륨(KOH) 용액을 같이 공급하 는 연구들도 다수 수행 중에 있다. 이러한 연구들은 주 로 anode에서의 암모니아 산화 반응(AOR) kinetics를 증가시켜 셀 성능을 증대시키는 연구들을 수행 중에 있 으며, 대표적으로 암모니아 산화 반응에 유리한 anode 촉매 소재에 관한 연구, kinetics 증대를 위한 셀의 작 동온도 증대, 암모니아수 및 수산화칼륨(KOH) 용액 농도에 따른 셀 성능 영향 등에 대한 연구들이 있다.

Lan 등은 음이온 교환막 연료전지의 장점인 비귀 금속 촉매 사용 용이성을 바탕으로 Ni과 MnO2같은 비귀금속 촉매를 사용한 상온의 직접 암모니아 연료 전지에 대한 연구를 수행하였다. 이들은 1 cm²의 반응 면적을 갖는 연료전지에 수소를 공급할 때와 암모니 아수, 암모니아 기체를 공급할 때의 시간에 따른 OCV 변화 양상, I-V curve를 바탕으로 셀 성능 분석 등을 수 행하였다. 이를 바탕으로 6 nm 이하 수준의 나노 사이 즈의 Ni 촉매는 PtRu/C 촉매보다 더 높은 촉매활성을 갖는다는 것을 발표하였으며, CPPO-PVA 블렌드 멤 브레인에서 MnO₂/C와 CDN/C를 각각 cathode 및 anode 측매로 사용할 경우, 상온 조건에서 가습 암모 니아 기체 공급 기준 16 mW/cm² 출력밀도를 보여준 다고 발표하였다. [35]

Suzuki 등은 Pt/C, Pt-Ru/C, Ru/C 등 3가지 촉매에

대하여 셀 환경 하에 암모니아 기체를 공급하였을 때 OCV에 대해 분석하였다. 그 결과 Pt-Ru/C > Pt/C > Ru/C 순으로 OCV가 높았으나 이론 OCV 대비 현저 히 낮은 값을 보임을 발표하였다. 이들은 cathode 측의 배기가스에서 N₂ 및 NO와 같은 기체들이 측정 된다 고 보고하였는데, 이는 solubility-diffusion 메커니즘 에 따라 암모니아 크로스오버가 발생하기 때문이라 언급하였으며, 이를 낮은 OCV의 원인으로도 지목하 였다. [36]

Lee 등은 암모니아수와 암모니아 화합물 중 하나인 탄산암모늄을 연료로 하여 성능 비교 테스트를 수행 하였고, 각각 OCV 0.36 V, 0.32 V, 최대 출력밀도 0.22 mW/cm², 0.11 mW/cm²로 성능을 보여주었다. [37]

Siddiqui 등은 1 M의 암모니아수를 연료로 공급하 며 암모니아 저장용기와 가습장치의 온도에 따른 연 료전지 성능을 비교 분석하였다. 암모니아 저장용기 의 온도를 올려 암모니아수의 온도가 증가할 경우 암 모니아 molecular activity가 증가하여 anode 반응 속도 를 증대시키며, 가습 장치 온도 증대를 통해 cathode에 서의 산소 환원 반응 역시 증대시킬 수 있기 때문이라 분석하였다. [38]

2018년 Gottesfeld는 암모니아 산화 반응(AOR) kinetics에 대한 분석을 수행하였으며, 직접 암모니아 연료전지의 성능 증대를 위해서 anode 측에 공급되는 암모니아의 농도 증가와 더불어 base 용액(KOH)의 최적화된 농도 공급이 필요함을 언급하였다. 또한 높 은 온도에서의 이오노머 및 graphite 등의 화학적 및 열적 안정성이 필요함을 언급하였고, anode에 암모니 아수 및 수산화칼륨(KOH) 용액을 공급하여 운전 온 도 100℃에서 셀 출력밀도를 420 mW/cm² 달성한 사 례를 공개하였다. 이는 그동안의 타 문헌 대비 높은 출



Fig. 4. Solubility of ammonia in water.

- 47 -

수산화칼륨(KOH) 용액 농도 등에 대한 성능 최적화 를 거쳐 셀 작동온도 110°C 에서 7 M의 암모니아수에 3 M의 수산화칼륨(KOH) 용액을 혼합하여 공급해 410 mW/cm² 출력밀도를 보여주었다. 이들은특히 CCM 으로 제작한 cathode 대비 PTFE 추가와 함께 GDE 방 식으로 제작한 cathode 에서 장기 운전 시 성능 손실율 이 더 낮은 것을 보여주어 직접 암모니아 연료전지의 성능과 안정성을 위해선 cathode 측에서 flooding이 발 생하지 않도록 하는 것이 중요함을 강조하였다. 또한 그동안의 직접 암모니아 AEMFC 연구들은 대부분 단 위전지 수준에 머물러 있었는데, 이들은 5개의 셀을 적층하여 75 W급 직접 암모니아 연료전지 스택을 제 작해 이에 대한 성능도 보여주어 직접 암모니아 연료 전지 기술 개발 수준을 한층 더 상승시켰다. [43]

Ⅳ. 결 론

지금까지 음이온 교환막 연료전지(AEMFC)의 작 동 원리 및 주요 연구 동향과 더불어 직접 암모니아 AEMFC 연구 사례들을 살펴보았다. AEMFC는 양성 자교환막 연료전지(PEMFC) 대비 비백금계 촉매 사용 에 더 유리하다는 장점을 갖고 있으나, 연구 개발 역사 가 깊지 않아 주로 전해질막 및 촉매 등 소재 성능을 향 상시키기 위한 연구가 진행되어 왔다. 그러나 최근 고 온에서도 높은 이온전도도를 갖고 안정성이 있는 음 이온 교환막들이 등장함에 따라 셀 환경에서 AEMFC 의 높은 출력밀도를 보고하는 연구들이 많아지고 있 다. 또한 더 나아가 PEMFC 대비 암모니아를 별도의 분해 장비 없이 직접 연료로써 활용할 수 있어 직접 암 모니아 연료전지로써도 연구들이 보고되고 있다.

그러나 아직 PEMFC 대비 AEMFC 연구가 스택 및 시스템 단위까지 활발히 진행되고 있지 못해 앞으로 알칼리 환경에서의 음이온 교환막과 이오노머의 내 구성 증대, 이산화탄소 피독 현상 억제 등을 위한 노력 이 더욱 필요할 것으로 보이며, 이를 바탕으로 스택 및 시스템 레벨에서의 연구가 진행되어야할 필요성이 있다.

더불어 비록 최근 연구들의 직접 암모니아 AEMFC 성능이 예전대비 비약적으로 상승하였으나, 셀의 OCV 및 출력밀도 성능이 수소 연료 사용 시 대비 현 저히 낮다는 문제점이 여전히 존재한다. 따라서 암모 니아 산화 반응 속도를 증대시킬 수 있는 고활성/고내 구성 anode 촉매에 관한 연구와 더불어 암모니아 크로 스오버 현상을 억제할 수 있는 방안에 관한 연구도 같 이 병행되어야 할 필요성이 있으며, 이러한 기술 개발 이 뒷받침된다면 직접 암모니아 연료전지의 활용도 를 더욱 높일 수 있을 것으로 기대한다.

력밀도 성능을 보여주는 것으로, 직접 암모니아 연료 전지의 실현 가능성에 대해 입증한 바 있다. [39]

Zhao 등은 암모니아수와 함께 anode로 공급해 주는 수산화칼륨(KOH) 용액의 농도에 따른 연료전지 셀성 능에 대해 분석을 수행하였다. 이들은 3 M의 암모니아 수에 1 M, 3 M, 5 M의 KOH 용액을 각각 혼합하여 공 급하며 셀 성능을 테스트하였고, 그 결과 3 M의 수산 화칼륨(KOH) 용액과 같이 공급할 때 셀 출력밀도가 135 mW/cm²로 가장 좋음을 확인하였다. KOH 용액 의 농도가 높을수록 저전류밀도 구간에서 빠른 AOR kinetics와 낮은 ASR(Area Specific Resistance)로 인해 더 좋은 성능을 보여주나, 높은 농도의 수산화칼륨 (KOH) 용액을 공급할 때에는 고전류밀도 구간에서 물질 전달이 제한되어 성능이 하락함을 보여주어 최 적화된 농도의 수산화칼륨(KOH) 용액을 같이 공급 해 주는 것이 셀 성능에 중요함을 확인해 주었다. [40]

Achrai 등은 앞선 3.2절에서 언급하였듯 수산화칼 륨(KOH) 용액을 사용함으로써 발생할 수 있는 스택 에서의 부식 및 shunt currents 문제 등을 예방하기 위 해 수산화칼륨(KOH) 용액 공급 없이 암모니아수만 공급하여 셀 성능 테스트를 수행하였다. 이들은 수산 화칼륨(KOH) 용액 공급 없이 셀의 성능을 높이기 위 해 16 M의 고농도 암모니아수를 공급했으며, 셀의 작 동온도 역시 120℃ 수준으로 높여 운전하였다. 또한 높은 온도로 인해 물이 모두 기화되지 않도록 anode 및 cathode 각각 3 barg 및 2 barg의 back pressure 조건 에서 운전하였다. 그 결과 수산화칼륨(KOH) 용액 공 급 없이 180 mW/cm² 수준의 높은 출력밀도를 얻을 수 있었다. [41]

Zhao 등은 더 나아가 액상 연료 및 base를 사용함으 로써 발생할 수 있는 연료 재순환의 복잡성 등을 개선 하기 위해 수산화칼륨(KOH) 용액을 공급하지 않는 조건에 추가로, 암모니아수가 아닌 암모니아 기체 연 료를 사용하여 셀 성능 테스트를 수행하였다. 암모니 아는 Fig. 4와 같이 물에 쉽게 용해되는 특성을 갖고 있 어, 일반적으로 연료전지 실험에서 사용하는 가습 방 법인 버블러(bubbler)타입의 가습기를 사용하여 가습 하기가 용이치 않다. 따라서 이들은 암모니아 기체를 가습하기 위해 질소 기체를 가습 캐리어 가스로써 활 용하여 실험을 수행하였다. 암모니아는 가습하지 않 은 채로 공급하고, 질소는 버블러 타입의 가습기 온도 제어를 통해 가습량을 조절하여 암모니아 및 질소 혼 합 기체의 상대습도를 제어하였다. 또한 이들은 다양 한 셀 작동온도에 대해 실험을 수행하였고, 그 결과 셀 작동온도 95℃에서 액상 물질 공급 없이 75 mW/cm² 의 셀 출력밀도를 보여주었다. [42]

Wang 등은 cathode측 촉매 종류 및 전극 제작 방법,

감사의 글

본 연구는 한국기계연구원 기본사업 "차세대 암모 니아 연료전지 스택 및 시스템 개발" 및 한국재료연구 원 KIMS-KIMM 협력마중물 사업 "비귀금속 전극 촉매 기반 음이온 교환막 연료전지 기술 개발"의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- Intergovernmental Panel on Climate Change, "Summary for Policymakers. Special Report: Global Warming of 1.5°C", (2018)
- [2] Dong, F., Li, Y., Gao, Y., Zhu, J., Qin, C., and Zhang, X., "Energy transition and carbon neutrality: Exploring the non-linear impact of renewable energy development on carbon emission efficiency in developed countries", *Resources, Conservation and Recycling*, 177, 106002, (2022)
- [3] Chapman, A. J., Fraser, T., and Itaoka, K., "Hydrogen import pathway comparison framework incorporating cost and social preference: Case studies from Australia to Japan", *International Journal of Energy Research*, 41(14), 2374-2391, (2017)
- [4] Chu, K. H., Lim, J., Mang, J. S., and Hwang, M. H., "Evaluation of strategic directions for supply and demand of green hydrogen in South Korea", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(3), 1409-1424, (2022)
- [5] Soloveichik, G., "Ammonia for energy storage and delivery", *The 13th annual NH3 Fuel Conference*, *NH3 Fuel Association*, (2016)
- [6] Valera-Medina, A., Xiao, H., Owen-Jones, M., David, W. I., and Bowen, P. J., "Ammonia for power", *Progress in Energy and combustion science*, 69, 63-102, (2018)
- [7] Lee, S., Jang, H., Park, C., Oh, S., Lee, S., and Kim, Y., "A Study on Ammonia Partial Oxidation over Ru Catalyst", *Journal of Hydrogen and New Energy*, 33(6), 786-794, (2022)
- [8] Yousefi Rizi, H. A., and Shin, D., "Green hydrogen production technologies from ammonia cracking", *Energies*, 15(21), 8246, (2022)
- [9] Lucentini, I., Garcia, X., Vendrell, X., and Llorca, J., "Review of the decomposition of ammonia to generate hydrogen", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(51), 18560-18611, (2021)

- [10] Rathore, S. S., Biswas, S., Fini, D., Kulkarni, A. P., and Giddey, S., "Direct ammonia solid-oxide fuel cells: A review of progress and prospects", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(71), 35365-35384, (2021)
- [11] Berwal, P., Kumar, S., and Khandelwal, B., "A comprehensive review on synthesis, chemical kinetics, and practical application of ammonia as future fuel for combustion", *Journal of the Energy Institute*, 99, 273-298, (2021)
- [12] Hansson, J., Brynolf, S., Fridell, E., and Lehtveer, M., "The potential role of ammonia as marine fuel —based on energy systems modeling and multicriteria decision analysis", *Sustainability*, 12(8), 3265, (2020)
- [13] Han, D., Liu, Y., and Huang, Z., "The Use of Ammonia as a Fuel for Combustion Engines", *En*gines and Fuels for Future Transport, 233-256, (2022)
- [14] Wang, B., Ni, M., and Jiao, K., "Green ammonia as a fuel", *Science bulletin*, 67(15), 1530-1534, (2022)
- [15] Kishimoto, M., Muroyama, H., Suzuki, S., Saito, M., Koide, T., Takahashi, Y., ... and Eguchi, K., "Development of 1 kW-class Ammonia-fueled Solid Oxide Fuel Cell Stack", *Fuel Cells*, 20(1), 80-88, (2020)
- [16] Yang, J., Molouk, A. F. S., Okanishi, T., Muroyama, H., Matsui, T., and Eguchi, K., "A stability study of Ni/Yttria-stabilized zirconia anode for direct ammonia solid oxide fuel cells", ACS applied materials & interfaces, 7(51), 28701-28707, (2015)
- [17] Weissenberger, T., Zapf, R., Pennemann, H., and Kolb, G., "Effect of the Active Metal on the NOx Formation during Catalytic Combustion of Ammonia SOFC Off-Gas", *Catalysts*, 12(10), 1186, (2022)
- [18] Hu, K., and Yang, D., "Studies on the Effects of NH3 in H2 and Air on the Performance of PEMFC", *Energies*, 14(20), 6556, (2021)
- [19] Bae, B., Kim, E., Lee, S., and Lee, H., "Research Trends of Anion Exchange Membranes within Alkaline Fuel Cells", *New & Renewable Energy*, 11(4), 52-61, (2015)
- [20] Son, T. Y., Kim, T. H., Kim, H. J., and Nam, S. Y., "Problems and Solutions of Anion Exchange

Membranes for Anion Exchange Membrane Fuel Cell (AEMFC)", *Applied Chemistry for Engineering*, 29(5), 489-496, (2018)

- [21] Thompson, S. T., Peterson, D., Ho, D., and Papageorgopoulos, D., "Perspective—the next decade of AEMFCs: near-term targets to accelerate applied R&D", *Journal of The Electrochemical Society*, 167(8), 084514, (2020)
- [22] Agel, E., Bouet, J., and Fauvarque, J. F., "Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells", *J. Power Sources* 101(2), 267-274, (2001)
- [23] J Varcoe, J. R., Slade, R. C. T., Wright, G. L., and Chen, Y., "Steady-state dc and impedance investigations of H₂/O₂ alkaline membrane fuel cells with commercial Pt/C, Ag/C, and Au/C cathodes", *J. Phys. Chem. B*, 110 (42), 21041-21049, (2006)
- [24] Dekel, D. R., "Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 375, 158-169, (2018)
- [25] Das, G., Choi, J. H., Nguyen, P. K. T., Kim, D. J., and Yoon, Y. S., "Anion exchange membranes for fuel cell application: a review", *Polymers*, 14(6), 1197, (2022)
- [26] Yang, Y., Peng, H., Xiong, Y., Li, Q., Lu, J., Xiao, L., ... and Abruña, H. D., "High-loading composition-tolerant Co-Mn spinel oxides with performance beyond 1 W/cm2 in alkaline polymer electrolyte fuel cells", ACS Energy Letters, 4(6), 1251-1257, (2019)
- [27] Wang, J., Zhao, Y., Setzler, B. P., Rojas-Carbonell, S., Ben Yehuda, C., Amel, A., ... and Yan, Y., "Poly (aryl piperidinium) membranes and ionomers for hydroxide exchange membrane fuel cells", *Nature Energy*, 4(5), 392-398, (2019)
- [28] Hossen, M. M., Artyushkova, K., Atanassov, P., and Serov, A., "Synthesis and characterization of high performing Fe-NC catalyst for oxygen reduction reaction (ORR) in Alkaline Exchange Membrane Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, 375, 214-221, (2018)
- [29] Huang, G., Mandal, M., Peng, X., Yang-Neyerlin, A. C., Pivovar, B. S., Mustain, W. E., and Kohl, P. A., "Composite poly (norbornene) anion conducting membranes for achieving durability, water management and high power (3.4 W/cm²) in hydrogen/oxygen alkaline fuel cells", *Journal of*

The Electrochemical Society, 166(10), F637-F644, (2019)

- [30] Zheng, Y., Irizarry Colón, L. N., Ul Hassan, N., Williams, E. R., Stefik, M., LaManna, J. M., ... and Mustain, W. E., "Effect of membrane properties on the carbonation of anion exchange membrane fuel cells", *Membranes*, 11(2), 102, (2021)
- [31] Ziv, N., Mustain, W. E., and Dekel, D. R., "The effect of ambient carbon dioxide on anion-exchange membrane fuel cells", *ChemSusChem*, 11(7), 1136-1150, (2018)
- [32] Krewer, U., Weinzierl, C., Ziv, N., and Dekel, D. R., "Impact of carbonation processes in anion exchange membrane fuel cells", *Electrochimica Acta*, 263, 433-446, (2018)
- [33] Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., ... and Shen, J., "A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation", *Journal of Power Sources*, 165(2), 739-756, (2007)
- [34] Jeerh, G., Zhang, M., and Tao, S., "Recent progress in ammonia fuel cells and their potential applications", *Journal of Materials Chemistry A*, 9(2), 727-752, (2021)
- [35] Lan, R., and Tao, S., "Direct ammonia alkaline anion-exchange membrane fuel cells", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(8), B83, (2010)
- [36] Suzuki, S., Muroyama, H., Matsui, T., and Eguchi, K., "Fundamental studies on direct ammonia fuel cell employing anion exchange membrane", *Journal of Power Sources*, 208, 257-262, (2012)
- [37] Lee, K. R., Song, D., Park, S. B., and Han, J. I., "A direct ammonium carbonate fuel cell with an anion exchange membrane", *Rsc Advances*, 4(11), 5638-5641, (2014)
- [38] Siddiqui, O., and Dincer, I., "Investigation of a new anion exchange membrane-based direct ammonia fuel cell system", *Fuel Cells*, 18(4), 379-388, (2018)
- [39] Gottesfeld, S., "The direct ammonia fuel cell and a common pattern of electrocatalytic processes", *Journal of The Electrochemical Society*, 165(15), J3405, (2018)
- [40] Zhao, Y., Setzler, B. P., Wang, J., Nash, J., Wang, T., Xu, B., and Yan, Y., "An efficient direct

ammonia fuel cell for affordable carbon-neutral transportation", *Joule*, 3(10), 2472-2484, (2019)

- [41] Achrai, B., Zhao, Y., Wang, T., Tamir, G., Abbasi, R., Setzler, B. P., ... and Gottesfeld, S., "A direct ammonia fuel cell with a KOH-free anode feed generating 180 mW cm⁻² at 120° C", *Journal of The Electrochemical Society*, 167(13), 134518, (2020)
- [42] Zhao, Y., Wang, T., Setzler, B. P., Abbasi, R.,

Wang, J., and Yan, Y., "A high-performance gas-fed direct ammonia hydroxide exchange membrane fuel cell", *ACS Energy Letters*, 6(5), 1996-2002, (2021)

[43] Wang, T., Zhao, Y., Setzler, B. P., Abbasi, R., Gottesfeld, S., and Yan, Y., "A high-performance 75 W direct ammonia fuel cell stack", *Cell Reports Physical Science*, 3(4), (2022)