

귀금속 촉매를 이용한 직접보로하이드라이드 연료전지 성능 연구

이향미, 박기태, 정운호, 천국, 최동웅, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Study of Direct Borohydride Fuel Cell Performance Using Noble Catalysts

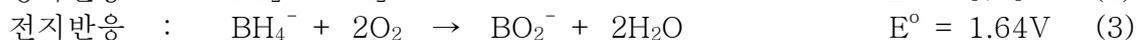
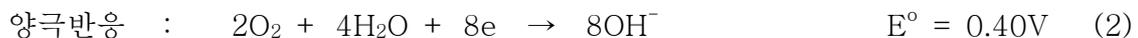
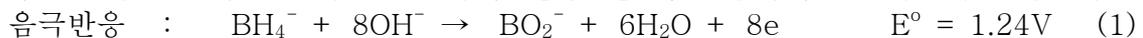
Hyang Mee Lee, Ki Tae Park, Un Ho Jung, Kook Chun, Dong Woong Choi, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

연료전지의 장점은 높은 효율로 화학적 에너지를 전기적 에너지로 직접 전환하여 전기를 발생시키는 데에 있다. 연료전지는 대규모 장치는 물론 휴대용 기기의 전원으로 활용될 수 있다. 수소가스를 연료로 사용하는 고분자전해질막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), 알칼라인 연료전지(Alkaline Fuel Cell) 등은 자동차나 대규모 장치의 전원으로 사용될 수 있으나 낮은 부피에너지밀도로 인해 휴대용 기기의 전원으로는 부적합하다. 현재 휴대용 기기의 전원으로서 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell)에 대한 연구가 진행되고 있으나, 낮은 전지전압(1.21V)과 귀금속 촉매(Pt, Ru, Au)의 사용으로 인하여 그 한계를 드러내고 있다. 이에 비해 직접보로하이드라이드 연료전지(Direct Borohydride Fuel Cell)는 직접메탄올 연료전지보다 높은 전지전압(1.64V)과 높은 전류밀도를 나타내며 Cu, Ni 등의 촉매를 사용하여도 우수한 전지 성능을 보인다. 이에 따라 새로운 연료전지로서 관심을 받기 시작하였다. 본 연구에서는 다양한 촉매의 연구를 위한 시발점으로 여러 귀금속 촉매에 따른 직접보로하이드라이드 연료전지의 성능을 평가하는데 초점을 두었다.

이론

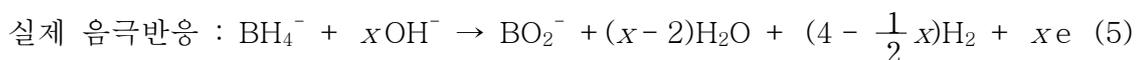
직접보로하이드라이드 연료전지의 각 전극반응과 전지반응을 식(1~3)에 나타내었다. 음극에서 BH_4^- 이온은 OH^- 이온과 반응하여 BO_2^- 와 H_2O 가 생성되고 전자를 방출한다. 양극에서는 발생된 전자를 전해질로 받아서 O_2 가 H_2O 와 반응하여 OH^- 이온이 발생한다.



하지만 실제로 음극에서는 식(1)에 나타낸 음극산화반응 뿐만 아니라 부반응이 나타난다. 식(4)에 나타낸 가수분해 반응은 음극산화반응의 경쟁 반응으로서 전자발생에 사용되어야 할 BH_4^- 이온을 수소발생에 소모함에 따라 전자이용도를 떨어뜨린다.



식(1)의 산화반응과 식(4)의 가수분해반응을 합하면 실제 음극반응은 식(5)와 같이 나타낼 수 있다.



여기서 x 는 BH_4^- 이온으로부터 실제 방출된 전자의 개수를 나타내며, 연료의 조성이나 운전온도, 촉매 등의 조건에 의존한다.

실험

전해질 막은 Na⁺ form Nafion-115를 사용하였으며 전해질 막의 전처리 과정으로 Nafion 막의 불순물 제거를 위해 80°C 증류수에 1시간 동안 담근 후 5 wt% 과산화수소 용액에서 1시간 동안 끓이고 증류수로 세척하였다. 전처리가 완료된 전해질 막은 2일간 압착 건조하여 사용하였다. 양극은 탄소 종이위에 결합제로 5wt% Nafion 용액을 촉매분말(Pt/C)과 혼합한 후 0.4mg Pt/cm²의 양을 분사하여 제작하였다. 음극은 탄소 종이위에 결합제로 5wt% Nafion 용액을 촉매분말과 혼합한 후 촉매별로 0.4mg/cm²의 양을 분사하여 제작하였다. MEA(Membrane Electrode Assembly) 제작을 위해 압착 건조된 전해질 막의 양쪽에 전극을 겹치고 Teflon 휠름으로 감싼 후 약 140°C에서 90초 동안 압착하였다. 양극 쪽에는 70°C로 가습된 산소를 200ml/min으로, 음극 쪽에는 열선을 통하여 70°C로 가열된 연료용액을 10ml/min으로 공급하고, 단위전지의 운전온도는 센서를 통해 70°C로 유지하였다. 구성된 단위전지의 모식도를 Figure 1에 나타내었다. 구성된 단위전지를 통해 동일한 조건에서 음극 촉매를 달리하여 각각에 대한 성능을 측정하였으며, 음극에서 부반응 결과 생성되는 수소기체의 발생량을 수소용 유량계를 이용하여 측정하였다.

결과 및 토론

Figure 2에 세 가지 귀금속 촉매의 70°C에서의 성능을 나타내었다. OCV(Open Circuit Voltage)값과 최대전력밀도, 전지 전압 0.6V에서의 전류밀도 모두 Pd/C의 경우가 가장 높게 나타났다. Figure 3에서와 같이 Pd/C, Pt/C의 경우, 활성화 분극이 적은 것을 알 수 있다. 반면 Au/C의 경우는 OCV값도 Pd/C나 Pt/C에 비해 낮은 데다 초기의 활성화 분극이 큰 것을 알 수 있다. 전지 전압 0.6V에서의 전류밀도 역시 다른 촉매를 사용한 경우에 비해 낮다. 40°C에서의 전류밀도를 통해서 비교적 낮은 온도에서는 Pt/C와 Pd/C의 전류밀도의 차이가 거의 비슷한 것을 알 수 있다. 최대전력밀도 값도 거의 비슷하다. 하지만 Au/C는 전류밀도가 다른 두 귀금속 촉매보다 낮은 수치를 보인다. 따라서 최대전력밀도 값도 두 촉매의 최대전력밀도의 절반도 되지 않는다. 그리고 Au/C는 활성화 분극도 매우 크게 나타났다. Figure 4에 온도별, 전류별 수소발생량을 나타내었다. Figure 4에서 확인할 수 있는 바와 같이 세 가지 촉매를 사용했을 경우 모두 4전자 반응의 기울기를 따르고 있다. 그러나 Pt/C의 경우 성능은 비교적 우수하지만 다른 두 가지 촉매와 달리 OCV상태에서의 수소발생량이 비교적 많고, 수소발생량이 온도가 증가함에 따라 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 Pt/C가 음극의 직접산화반응은 물론 부반응인 가수분해 반응에도 높은 활성을 나타내기 때문이며, 이로 인하여 다른 귀금속 촉매에 비해 연료이용률이 상대적으로 낮다. Figure 5에 세 가지 촉매를 사용한 각각의 경우에 대하여 온도별 연료이용률을 나타내었다. 연료이용률은 columbic efficiency를 이용하여 계산하였으며, 일정 전류에서 발생한 수소기체의 양을 기준으로 하였다. 연료이용률의 계산에 사용된 columbic efficiency를 식(6)에 나타내었다.

$$\eta = \frac{\text{Discharging capacity (Ah)}}{\text{Theoretical discharging capacity (Ah)}} \quad (6)$$

식 (6)은 실제 전자 발생에 사용된 연료의 양을 이론적으로 전자발생에 사용될 연료의 양으로 나눈 값이다. 직접보로하이드라이드 연료전지의 연료이용률을 감소시키는 주된 원인은 부반응인 수소발생 반응이다. 따라서 식(6)의 분모에 해당하는 값은 전류밀도의 측정을 통해 계산 할 수 있으며, 식(6)의 분모에 해당하는 값은 일정 전류에서 일정 시간 동안 발생한 수소기체의 양과 이때의 전류 값을 통해 얻을 수 있다. Figure 5에서 Pt/C, Pd/C, Au/C의 세 경우 모두 온도가 높아짐에 따라 연료이용률이 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것은 음극 산화반응 보다 수소발생 반응이 온도에 민감하기 때문이며 온도가 높

을수록 상대적으로 수소발생 반응이 촉진되어 연료이용률을 낮게 하기 때문이다. 그 가운데 Pt/C는 세 가지의 경우 중 가장 현저하게 연료이용률이 낮다. 이것은 Figure 4에서 알 수 있듯이 수소발생량이 가장 많기 때문이다. Pd/C나 Au/C의 경우에는 온도에 따른 연료이용률의 차이가 크게 나지 않는다. 반면, Pt/C의 경우 온도 증가에 따른 연료이용률의 감소가 뚜렷한 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과를 통해 세 가지 귀금속 촉매를 비교해 보면, Pt/C는 성능은 우수하나 음극 산화반응보다 연료의 가수분해 반응에 선택적인 촉매라고 할 수 있으며, Pd/C는 성능과 연료이용률의 두 가지 면에서 모두 우수한 성능을 나타내었다.

결론

세 가지 귀금속 촉매의 성능과 수소 발생량, 연료이용률을 통해서 각각의 촉매가 직접 보로하이드라이드 연료전지에 적합한 정도를 알아보았다. 촉매의 성능이나 그에 따른 수소 발생량, 연료이용률을 비교해 본 결과, 세 가지의 귀금속 촉매 가운데 직접보로하이드라이드 연료전지에 가장 적합한 촉매는 Pd라고 여겨진다.

감사

본 연구는 산업자원부 연료전지 핵심원천기술개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Oedegaard, C. Hebling, A. Schmitz, S. Møller-Holst, R. Tunold, J. Power Sources **127**, 187-196 (2004).
2. Bin Hong Liu, Zhou Peng Li, Seijirau Suda, Electrochimica Acta **49**, 3097-3105 (2004).
3. M. E. Indig, R.N. Snyder, J. Electrochem. Soc. **109**, 1104 (1962).
4. M. Kubokawa, M. Yamashita, K. Abe, Denki Kagaku **36**, 788 (1968).
5. S. Amendola, P. Onnerud, M. Kelly, P. Petillo, S. Sharp-Goldman, M. Binder, J. Power Sources **84**(1), 130 (1999).
6. Z.P. Li, B.H. Liu, K. Arai, S. Suda, J. Electrochem. Soc. **150**, A868-A872 (2003).
7. Z.P. Li, B.H. Liu, K. Arai, K. Asaba, S. Suda, J. Power Sources **126**, 28-33 (2004).

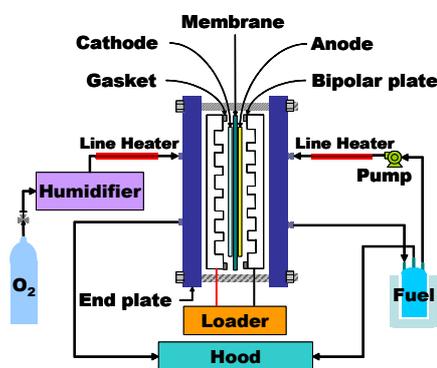


Figure 1. Schematic test system for the DBFC single cell.

	Pd/C	Pt/C	Au/C
OCV	1.10V	1.05V	1.04V
Current Density	250 mA/cm ²	185 mA/cm ²	70 mA/cm ²
Power Density	165 mW/cm ²	118 mW/cm ²	58 mW/cm ²

Figure 2. Performance of 3 noble metal catalysts at 70°C

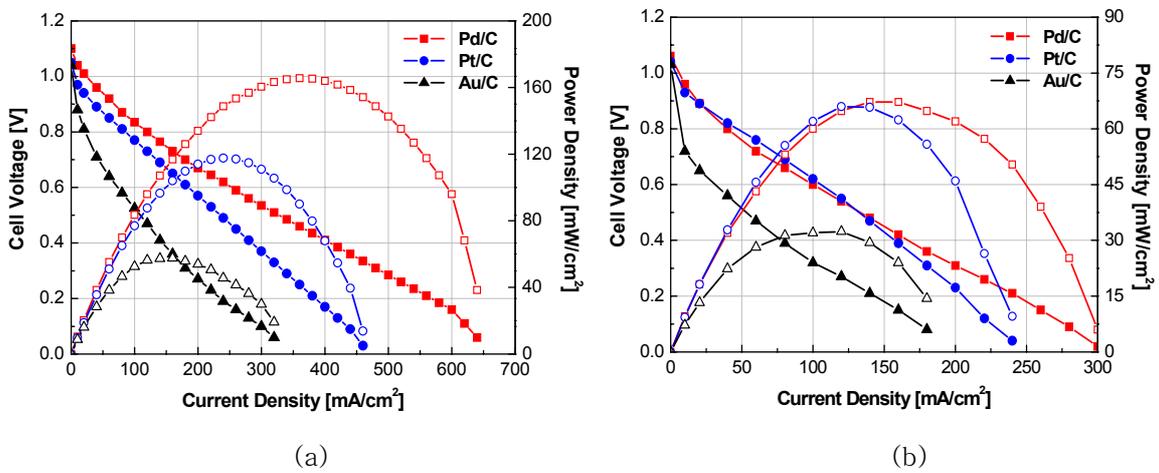


Figure 3. Polarization curves for three noble metal catalysts at (a) 70°C and (b) 40°C

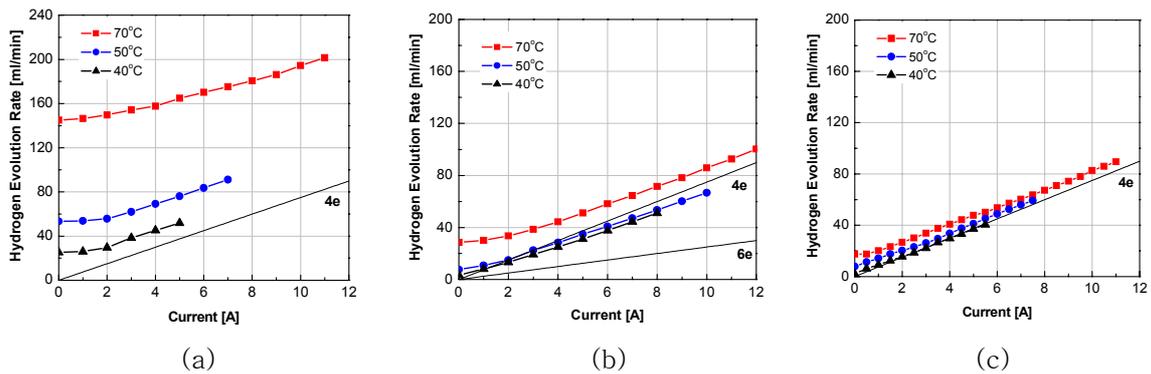


Figure 4. Hydrogen evolution rates with different anode catalysts at 40°C, 50°C and 70°C
 (a) Pt/C, (b) Pd/C, (c) Au/C.

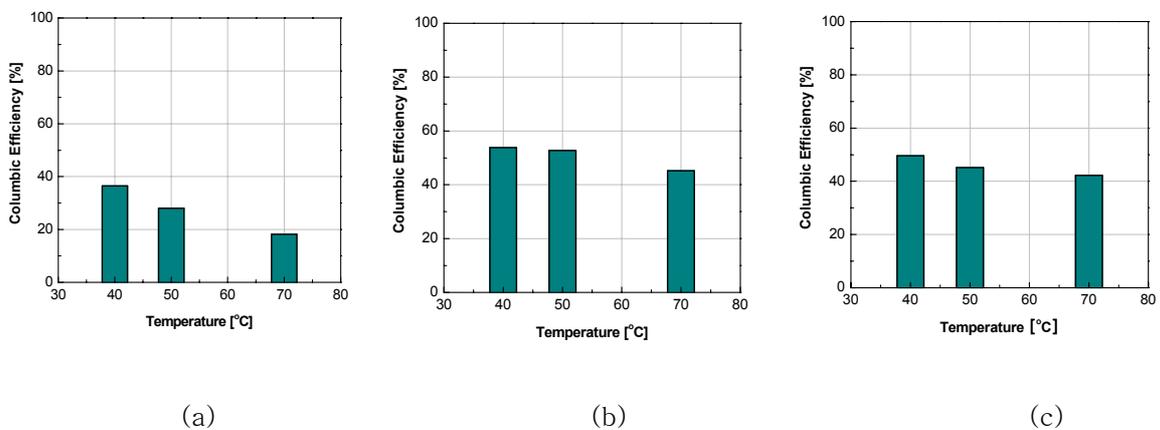


Figure 5. Columbic efficiency with different anode catalysts at 40°C, 50°C and 70°C
 (a) Pt/C, (b) Pd/C, (c) Au/C.