

## 연료 첨가제를 이용한 직접보로하이드라이드 연료전지의 수소발생 반응 억제

박기태, 박은희, 정성욱, 정운호, 김성현\*

고려대학교 화공생명공학과

(kimsh@korea.ac.kr\*)

## Inhibition of Hydrogen Evolution in Direct Borohydride Fuel Cell Using Fuel Additives

Ki Tae Park, Eun Hee Park, Sung Uk Jung, Un Ho Jung, Sung Hyun Kim\*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University

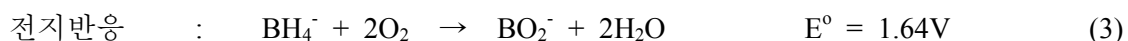
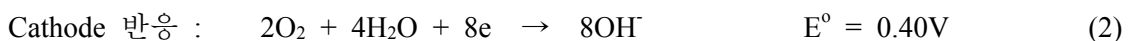
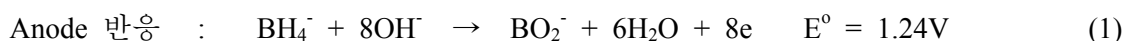
(kimsh@korea.ac.kr\*)

## 서론

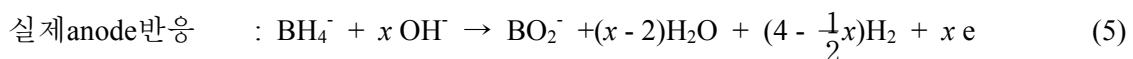
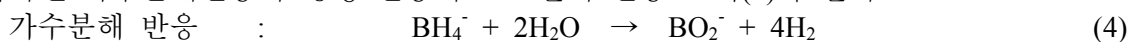
연료전지의 장점은 높은 효율로 화학적 에너지를 전기적 에너지로 직접 전환하여 전기를 발생시키는 데에 있다. 연료전지는 대규모 장치는 물론 휴대용 기기의 전원으로 활용될 수 있다. 수소가스를 연료로 사용하는 고분자 전해질막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), 알칼라인 연료전지(Alkaline Fuel Cell) 등은 자동차나 대규모 장치의 전원으로 사용될 수 있으나 낮은 부피에너지밀도로 인해 휴대용 기기의 전원으로는 부적합하다. 현재 휴대용 기기의 전원으로 직접메탄올 연료전지(Direct 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 높은 전지전압(1.64V)과 높은 전류밀도를 나타내며 Cu, Ni 등의 저가 촉매를 사용하여도 우수한 전지 성능을 보임에 따라 새로운 연료전지로서 관심을 받기 시작하였다. 직접보로하이드라이드 연료전지의 해결 과제로는 음극에서의 수소발생으로 인한 연료의 효율감소, 음극에서 NaBO<sub>2</sub> 침적, 양극에서 NaOH 침적, 연료의 crossover 등이 있다. 본 연구에서는 연료첨가제를 이용하여 음극에서의 수소발생반응을 억제함으로써 연료의 사용효율을 높이는데 초점을 두었다.

## 이론

Anode에서 BH<sub>4</sub><sup>-</sup>는 OH<sup>-</sup>와 반응하여 BO<sub>2</sub><sup>-</sup>와 H<sub>2</sub>O를 생성하고 전자를 방출하며, cathode에서는 O<sub>2</sub>가 H<sub>2</sub>O와 반응하여 OH<sup>-</sup>를 발생한다. 전극반응과 전지반응은 다음과 같다.



그러나 실제로 anode에서 일어나는 반응은 식(1)에 나타난 산화반응과 부반응인 식(4)에 나타난 가수분해반응의 경쟁 반응이므로 실제 반응은 식(5)와 같다.



여기서  $x$ 는 BH<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온으로부터 실제 방출된 전자(e<sup>-</sup>)의 개수를 나타낸다. 식(4)의 가수분해 반응은 anode 반응의 부반응으로서 pH 7 이하에서 주로 일어나며 수소기체를 발생시킨다. 수소기체 한 분자가 형성됨에 따라 전기에너지 발생에 사용되는 전자 2개가 소모되어 연료(BH<sub>4</sub><sup>-</sup>)의 효율을 저하시킨다. 연료용액의 pH가 12 이하에서 매우 빠른 수소 발생 반응을 일으키기 때문에 부반응을 최소화시키기 위해서는 BH<sub>4</sub><sup>-</sup>이온이 OH<sup>-</sup>이온의 농도가 3M 이상인 염기(base) 영역에서 존재해야 한다. Figure 1에 양이온 교환막을 사용하였을

경우에 대하여 직접보로하이드라이드 연료전지의 작동원리와 물질들의 이동경로를 나타내었다.

### 실험

음극 연료인 보로하이드라이드 용액은 10wt%  $\text{NaBH}_4$ , 20wt%  $\text{NaOH}$  수용액을 사용하였다. 단위전지 실험에 앞서 회분식 반응기에서 Pt/C를 촉매로 이용하여  $70^\circ\text{C}$ 로 온도를 유지하면서 수소용 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 연료 용액의 수소발생량을 측정하였다. 단위전지의 구성에는 전해질 막으로  $\text{Na}^+$  form Nafion 115를 사용하였으며 전극은 anode와 cathode에서 동일하게 20 wt%의 Teflon이 첨가된 탄소종이(Toray Carbon Paper, TGPH-060) 위에 결합제로 5wt% Nafion 용액을 촉매분말(Pt/C)과 혼합한 후  $0.4 \text{ mg Pt/cm}^2$ 의 양을 분사하여 제작하였다. Cathode 쪽에는  $70^\circ\text{C}$ 로 가습된 산소를 200ml/min으로, anode 쪽에는 열선을 통하여  $70^\circ\text{C}$ 로 가열된 연료용액을 200ml/min으로 공급하고, 단위전지의 운전온도는 센서를 통해  $70^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 구성된 단위전지의 모식도를 Figure 2에 나타내었다. 구성된 단위전지를 이용하여 동일한 조건에서 연료첨가제를 달리하여 각각에 대한 성능을 측정하였으며, anode에서 부반응 결과 생성되는 수소기체의 발생량은 전류량을 3A로 일정하게 유지한 상태에서 수소용 MFC(Mass Flow Controller)를 통해 측정하였다. 단위전지의 성능곡선은 전류량을 변화시켜 3분 동안 성능을 안정시키고 각 전류에 해당하는 전지 전압을 측정하였다.

### 결과 및 토론

Figure 3에 나타낸바와 같이 회분식 반응기에서 측정한 각 첨가제별 수소발생량을 비교해보면 thiourea ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ )와 ethylene glycol( $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ )을 첨가제로 사용했을 경우 수소발생 억제 효과가 나타났다. 특히 Thiourea의 경우 발생하는 수소의 99%를 억제하는 효과를 나타내었다. 단위전지 실험에는 수소발생 억제 효과가 나타난 ethylene glycol과 thiourea를 연료첨가제로 사용하였다. 회분식 반응기 실험에서와 같이 0.5wt% thiourea를 첨가제로 사용하였을 경우 수소발생 억제 효과는 동일하게 나타났으나 Figure 4에서와 같이 급격한 단위전지 성능 저하가 나타났다. Thiourea의 첨가 시 나타나는 단위전지 성능 저하와 수소발생 억제의 두 가지 상반된 효과의 최적 점을 찾기 위하여 thiourea의 첨가량을 감소시켜 보았다. Figure 5에 0.0005wt% thiourea와 0.5wt% ethylene glycol을 첨가제로 사용한 단위전지 성능곡선을 나타내었으며, Figure 6에 각 첨가제에 대하여 수소발생량을 나타내었다. Ethylene glycol의 경우 단위전지 성능은 0.6V에서 전류밀도를 기준으로 기준 성능의 83%, 수소발생량은 운전 후 20시간까지는 첨가제를 사용하지 않은 경우에 비해 수소발생량이 적었으나 20시간 이후에는 역전되는 현상을 보였다. Thiourea의 첨가량을 0.0005wt%로 줄였을 경우 단위전지 성능은 0.6V에서 전류밀도를 기준으로 기준 성능의 72%, 수소발생량은 첨가제를 사용하지 않은 경우의 25%로 나타났다. 그러나 thiourea를 첨가했을 경우에는 장시간 동일한 전류를 유지했을 때 Figure 7과 같이 전지 전압이 감소하는 현상을 나타내었다. 성능곡선 측정 간격인 3분 동안은 전지 전압이 유지되지만 이후 수소발생량이 급격히 감소하면서 전지성능도 하락되는 것으로 보아 이는 thiourea가 수소발생반응만을 선택적으로 억제하지 않음을 알 수 있다. 또한 Figure 4에서와 같이 낮은 전류밀도 영역에서는 기준 성능과 유사한 성능을 나타내지만 전류밀도가 증가하면서 성능이 급격히 하락하는 것으로 볼 때 thiourea로 인하여 anode 반응이 원활하게 일어나지 않는 것을 알 수 있으며, 단위전지 실험에서 뿐만 아니라 회분식 반응기 실험에서도 수소발생 억제 효과가 동일하게 나타나는 것으로 보아 thiourea가 백금촉매 표면에 물리적으로 흡착하여 촉매의 활성을 떨어뜨리는 것으로 생각된다.

## 결론

직접보로하이드라이드 연료전지의 연료용액에 첨가제를 도입하여 단위전지의 성능을 유지하면서 anode에서 일어나는 수소발생 반응을 억제시키는 실험을 수행하였다. 첨가제의 선정에 의해 회분식 반응기에서 몇 가지 첨가제를 이용하여 수소발생량을 측정하였으며, 이 중 가장 효과가 뛰어난 두 가지 첨가제인 thiourea와 ethylene glycol을 첨가제로 선정하여 단위전지 실험에 적용하였다. ethylene glycol의 경우 장시간 운전 시 수소발생 억제 효과가 없었으며, thiourea의 경우 수소발생 억제효과는 매우 우수하나 anode 촉매의 활성을 떨어뜨림으로서 단위전지의 성능을 하락시키는 것으로 나타났다. 이후 anode 전극 반응의 정확한 반응기구를 규명하고 적절한 연료첨가제를 선정하여 수소발생으로 인한 연료의 소모와 수소기체 배출 문제를 해결해야 할 것이다.

## 감사

본 연구는 산업자원부 에너지자원기술개발사업(수소연료전지사업단)의 연구 지원에 의해 수행되었습니다.

## 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. Elöd Gyenge\*, Electrochimica Acta **49**, 965-978 (2004).
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).

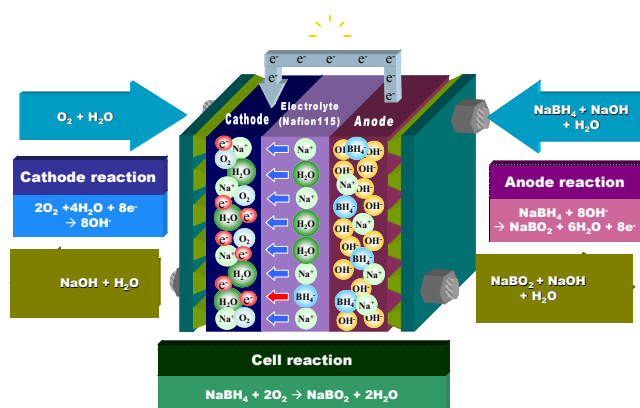


Figure 1. Mechanism for electricity generation and mass transfer of the DBFC.

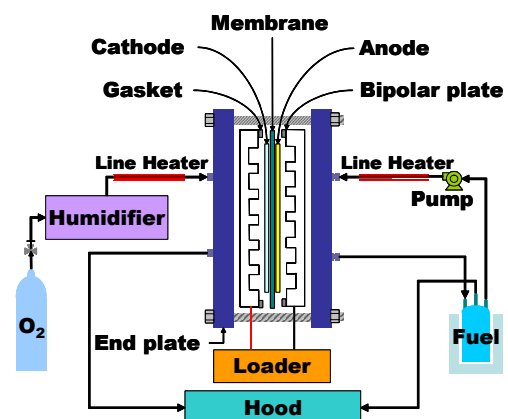


Figure 2. Schematic test system for the DBFC single cell.

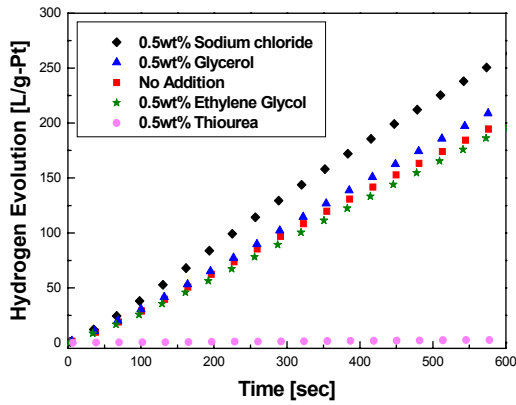


Figure 3. Hydrogen evolution in batch system(70°C).

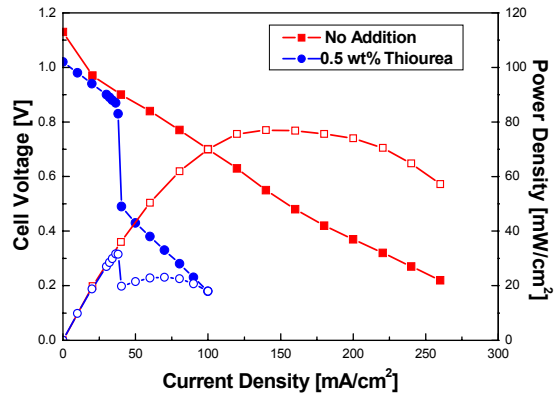


Figure 4. Cell polarization curve for 0.5wt% thiourea as a fuel additive(70°C).

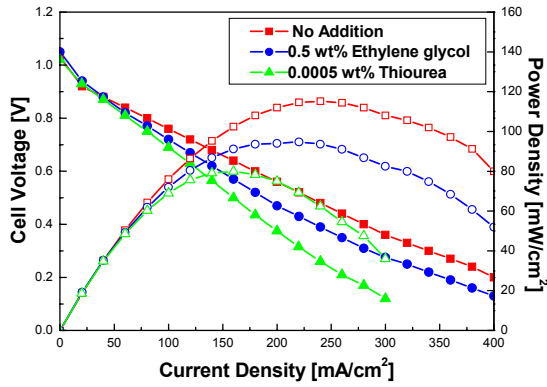


Figure 5. Cell polarization curves for different fuel additives(70°C).

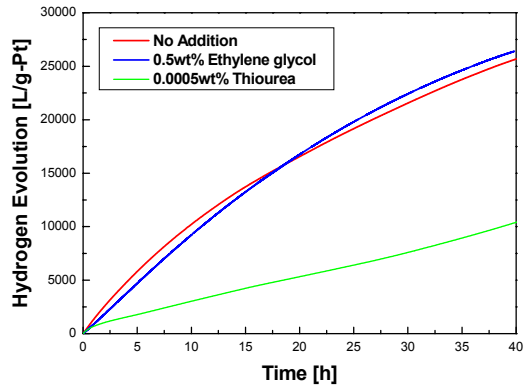


Figure 6. Hydrogen evolution for different fuel additives(70°C).

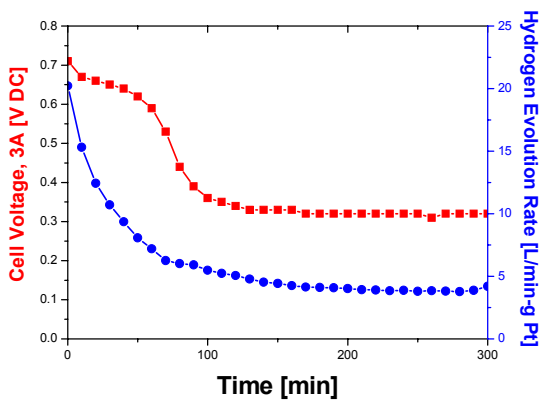


Figure 7. Cell voltage vs. hydrogen evolution rate at 120mA/cm<sup>2</sup>, 70°C