

보로하이드라이드 용액의 농도에 따른 직접보로하이드라이드 연료전지의 성능 연구

박기태, 박은희, 정성욱, 정운호, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Cell Performance of Direct Borohydride Fuel Cell at Different Fuel Concentration

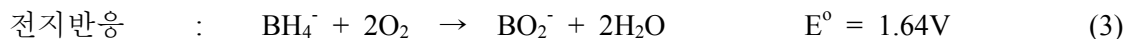
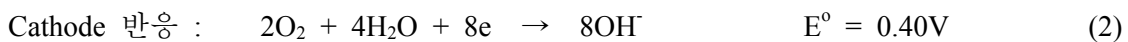
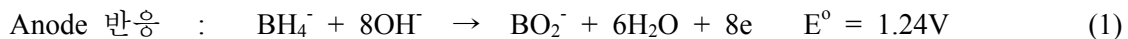
Ki Tae Park, Eun Hee Park, Sung Uk Jung, Un Ho Jung, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

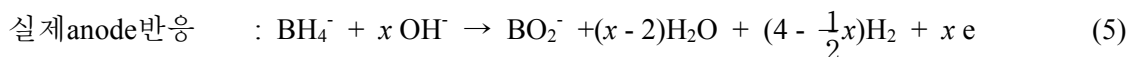
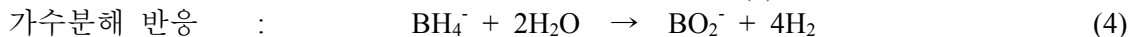
연료전지의 장점은 높은 효율로 화학적 에너지를 전기적 에너지로 직접 전환하여 전기를 발생시키는 데에 있다. 연료전지는 대규모 장치는 물론 휴대용 기기의 전원으로 활용될 수 있다. 수소가스를 연료로 사용하는 고분자 전해질막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), 알칼라인 연료전지(Alkaline Fuel Cell) 등은 자동차나 대규모 장치의 전원으로 사용될 수 있으나 낮은 부피에너지밀도로 인해 휴대용 기기의 전원으로는 부적합하다. 현재 휴대용 기기의 전원으로서는 직접메탄올 연료전지(Direct 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 촉매를 사용하여도 우수한 전지 성능을 보임에 따라 새로운 연료전지로서 관심을 받기 시작하였다. 본 연구에서는 직접보로하이드라이드 단위전지를 구성하고 연료용액에서 NaOH와 NaBH₄의 농도를 달리하여 성능을 측정함으로써 연료의 농도가 전지 성능에 미치는 영향을 분석하여 최적의 연료 혼합비율을 선정하는데 초점을 두었다.

이론

Anode에서 BH₄⁻는 OH⁻와 반응하여 BO₂⁻와 H₂O를 생성하고 전자를 방출하며, cathode에서는 O₂가 H₂O와 반응하여 OH⁻를 발생한다. 전극반응과 전지반응은 다음과 같다.



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



여기서 x 는 BH₄⁻ 이온으로부터 실제 방출된 전자(e⁻)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(BH₄⁻)의 효율을 저하시킨다. 연료용액의 pH가 12 이하에서 매우 빠른 수소 발생 반응을 일으키기 때문에 부반응을 최소화시키기 위해서는 BH₄⁻이온이 OH⁻이온의 농도가 3M 이상인 염기(base) 영역에서 존재해야 한다. Figure 1에 양이온 교환막을 사용하였을 경우에 대하여 직접보로하이드라이드 연료전지의 작동원리와 물질들의 이동경로를 나타

내었다.

실험

전해질 막은 Na⁺ form Nafion-115를 사용하였으며 전해질 막의 전처리 과정으로 Nafion 막의 불순물 제거를 위해 80℃ 증류수에 1시간 동안 담근 후 5 wt% 과산화수소 용액에서 1시간 동안 끓이고 증류수로 세척하였다. 전처리가 완료된 전해질 막은 2일간 압착 건조하여 사용하였다. 전극은 anode와 cathode에서 동일하게 20 wt%의 Teflon이 첨가된 carbon paper 위에 결합제로 5wt% Nafion 용액을 촉매분말(Pt/C)과 혼합한 후 2mg Pt/cm²의 양을 분사하여 제작하였다. MEA(Membrane Electrode Assembly) 제작을 위해 압착 건조된 전해질 막의 양쪽에 전극을 겹치고 Teflon휠름으로 감싼 후 약 140℃에서 90초 동안 압착하였다. cathode 쪽에는 80℃로 가습된 산소(또는 공기)를 500ml/min으로, anode 쪽에는 열선을 통하여 70℃로 가열된 연료용액을 170ml/min으로 공급하고, 단위전지의 운전온도는 센서를 통해 70℃로 유지하였다. 구성된 단위전지의 모식도를 Figure 2에 나타내었다. 구성된 단위전지를 통해 동일한 조건에서 연료용액의 농도를 달리하여 각각에 대한 성능을 측정하였으며, anode에서 부반응 결과 생성되는 수소기체의 발생량을 수상치환법을 통해 측정하였다.

결과 및 토론

Figure 3에 각각의 농도에 대한 성능 측정 결과를 나타내었다. 일정 농도의 NaOH에 대하여 NaBH₄의 농도가 증가할수록 전지성능이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 NaBH₄의 농도가 증가할수록 연료의 비중이나 점도가 증가하며, Figure 3에서와 같이 수소발생량이 증가하여 연료의 확산계수(또는 물질전달계수)가 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 연료의 확산 과정이 정상상태이고 확산층에서 유속이 없다고 가정하면 1차원 확산에 의한 물질전달은 식(7)과 같이 Fick's 1st law를 통해 나타낼 수 있으며, 연료가 공급되는 쪽의 농도를 C_i, 반대쪽의 농도를 C_i^o, 확산층의 두께를 δ 라고 하면 식(8)과 같이 선형화할 수 있다.

$$j = -D \frac{dC_i}{dx} \quad (7)$$

$$j = \frac{D_{NaBH_4}}{\delta} (C_i - C_i^o) \quad (8)$$

확산층과 촉매층의 계면에서의 반응이 충분히 빨라서 반응속도가 연료의 확산속도에 의존한다고 가정하면, 확산전류에 도달하여(C_i^o = 0), 식(8)은 식(9)와 같이 나타낼 수 있으며, 기공율(ε)을 고려하면 식(10)에 의하여 식(11)과 같이 확산전류와 확산계수의 관계를 얻을 수 있다.

$$j_d = \frac{D_{NaBH_4}}{\delta} \times C_i \quad (9)$$

$$i_d = nF \times j_d \quad (10)$$

$$i_d = nF \times \frac{\epsilon^2 D_{NaBH_4}}{\delta} \times C_i \quad (11)$$

식(11)을 물질전달계수(k_c)를 이용하여 나타내면 식(12)와 같이 나타낼 수 있으며 확산전류를 측정함으로써 물질전달계수와 확산계수를 추정할 수 있다.

$$i_d = nF k_c C_i \quad (12)$$

Table 1에 식(12)를 이용하여 15wt% NaOH에 대하여 NaBH₄의 농도를 변화시켰을 때 물질전달계수를 계산한 결과를 나타내었다. 마찬가지로 일정 농도의 NaBH₄에 대하여 NaOH

의 농도가 감소할수록 연료의 물질전달 계수가 증가하지만 NaOH의 농도가 3M이하에서는 부반응인 NaBH_4 의 가수분해반응이 충분히 억제되지 않기 때문에 Figure 4에서와 같이 수소기체의 발생량이 증가한다. 수소기체의 발생은 확산층에서 연료의 확산을 방해하여 물질전달계수를 감소시키며, 또한 부반응으로 인하여 연료의 효율이 감소하게 된다. 연료의 확산과 수소발생량을 고려하였을 때, 5wt% NaBH_4 , 15wt% NaOH용액을 사용하였을 때 가장 좋은 성능을 나타내었다.

결론

연료용액의 농도를 변화시키면서 단위전지의 성능을 측정하였다. 연료용액의 농도 변화에 따라 용액의 비중과 점도, 수소발생량이 달라지므로 전지의 성능에 영향을 미친다. NaOH와 NaBH_4 의 농도가 증가할수록 연료의 확산속도가 감소하며, NaBH_4 의 농도가 증가할수록(NaOH의 농도가 감소할수록) 수소발생량이 증가하여 전지 성능이 감소하는 것으로 나타났다. 연료의 확산과 수소발생량을 고려했을 때 5wt% NaBH_4 , 15wt% NaOH용액이 최적의 연료혼합비율이며, 이 조건에서 가장 좋은 성능을 나타내었다. 이후 전극반응의 반응속도와 확산층에서의 유속 등을 고려하여 실제 전지 조건에 맞는 확산 모델을 수립해야 할 것이다.

감사

본 연구는 산업자원부 핵심연구개발사업(수소 연료전지 사업단)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. 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).

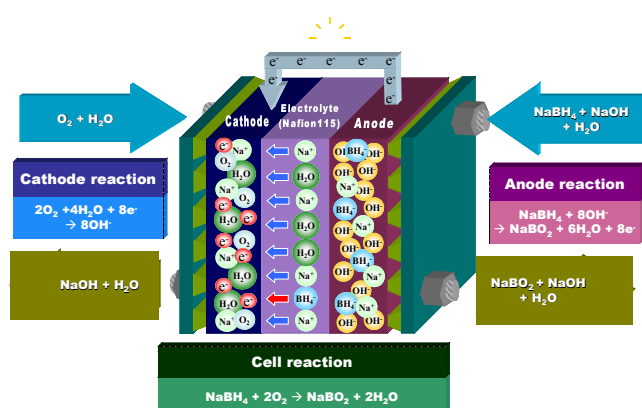


Figure 1. Mechanism for electricity generation and mass transfer of the DBFC.

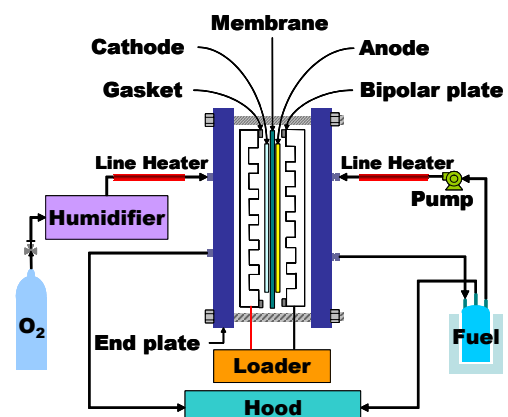


Figure 2. Schematic test system for the DBFC single cell.

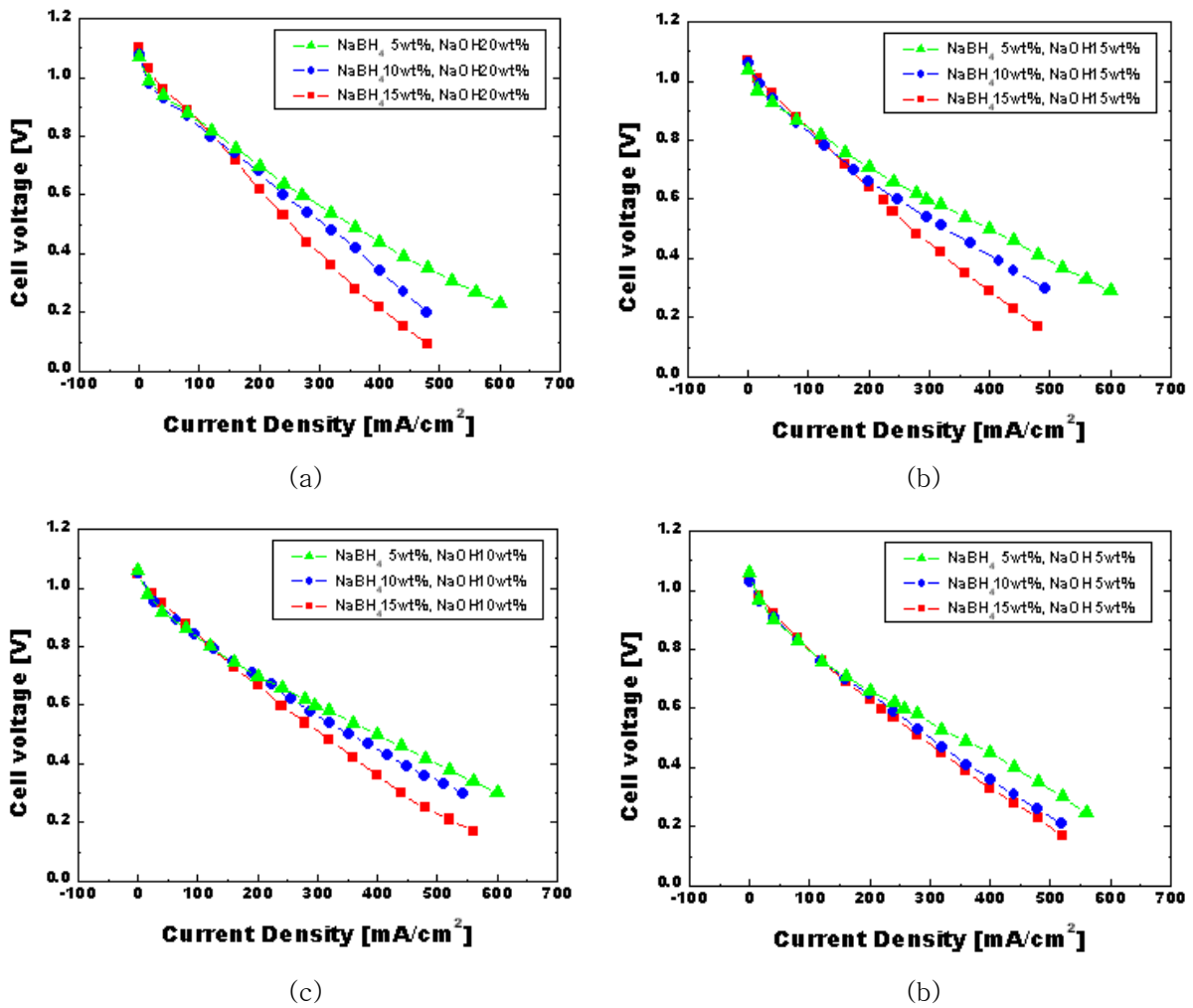


Figure 3. Cell polarization curve for the (a) 20wt% NaOH at different NaBH₄ concentration ; (b) 15wt% NaOH at different NaBH₄ concentration; (c) 10wt% NaOH at different NaBH₄ concentration; and (d) 5wt% NaOH at different NaBH₄ concentration.

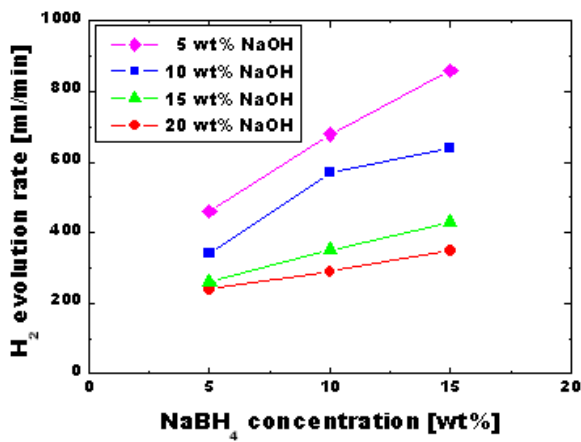


Figure 4. Hydrogen evolution rate for various fuel concentration at 343K.

Table 1. Mass transfer coefficient for anode diffusion layer when using 15wt% NaOH at different NaBH₄ concentration(70°C).

	NaBH ₄ 5 wt%	NaBH ₄ 10wt%	NaBH ₄ 15wt%
k_c (cm/s)	0.25	0.12	0.07