

귀금속 촉매를 사용한 직접 보로하이드라이드 연료전지의 특성 연구

정민경[†] · 신동열 · 설용건* · 정두환

한국에너지 기술연구원 신연료전지센터

*연세대학교 화학공학과

(2004년 9월 23일 접수 : 2004년 11월 29일 채택)

Performance Characteristics of Direct Borohydrides Fuel Cell with Novel Catalyst

M. K. Jung[†], D. R. Shin, Y. K. Seol*, and D. H. Jung

Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

(Received September 23, 2004 : Accepted November 29, 2004)

초 록

직접보로하이드라이드 연료전지는(direct borohydrides fuel cell, DBFC) 직접메탄올 연료전지가 갖는 메탄올 크로스오버(crossover) 문제를 해결할 수 있어서, 휴대용 및 이동용 전원으로 활용하기 위하여 새롭게 대두되고있는 연료전지이다. 본 논문에서는 직접보로하이드라이드 연료전지의 전극제조 공정 확립을 위하여 여러 가지의 연료극 및 공기극 촉매를 선정하고 열가압법(hot pressing)으로 전극을 제조하여 이에대한 성능 특성을 고찰하였다. 공기극 촉매로는 Pt/C와 Pt black을 사용 하였고, 연료극 촉매로는 Pt/C, Pt black, Au/C, AB₅ alloy를 사용하였다. 제조된 전극 촉매는 XRD, SEM, EDS 등을 통한 특성 분석과 단위전지 운전을 통하여 I-V 특성 분석이 이루어졌다. 다양한 촉매 조합을 통하여 촉매별 단위전지 테스트를 한 결과 공기극 및 연료극 촉매를 Pt/C로 했을때 가장 높은 성능인 366 mW/mg을 얻을 수 있었다.

Abstract: Direct borohydrides fuel cell (DBFC) was emerged to complement the problem of DMFC's low performance and methanol crossover to the cathode and to apply the fuel cell to portable and mobile devices. In this study, the characteristics of novel catalysts was tested to establish the electrode preparation process of DBFC. Pt black and carbon supported-Pt by paste method were used as the cathode catalysts. Pt black, carbon supported-Au and AB₅ alloy were used as the anode catalysts. The characteristics of the electrodes were analyzed by XRD, SEM, EDS. The performance test of single cell using the electrodes were carried out in order to evaluate the electrode performance. In the result, the maximum power output was obtained as 366 mW/mg when using Pt/C as anode and cathode catalysts.

Key words : DBFC, Novel catalysts, Electrode performance.

1. 서 론

연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 직접 전환하는 효율이 높은 매력 있는 전기 생성 기술이다. 연료전지 중 고분자전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC), 알칼라인 연료전지(alkaline fuel cell, AFC), 인산형 연료전지(phosphoric acid fuel cell, PAFC) 등은 연료로 수소기체를 필요로 하기 때문에 수소의 생산, 저장 장치 등이 요구된다.¹⁾

액체를 연료로 하는 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 연료의 저장 및 휴대 면에서 최적의 연료

전지 형태로 판단되지만 그의 낮은 성능이 실제 사용하는데 장애가 되고있다.¹⁾ 이러한 배경으로 보로하이드라이드가 연료전지의 연료로써 많은 검토가 되고 있다.

보로하이드라이드(borohydrides, BH₄⁻)는 강력한 환원제일 뿐만 아니라 다량의 수소를 포함하고 있는 화합물 그룹이다. 예를 들어 NaBH₄는 일반적인 수소저장 합금보다 훨씬 많은 10.6 wt%의 수소를 포함한다. 비록 연료로써의 수소기체가 보로하이드라이드의 가수분해반응에 의해 쉽게 얻어질 수 있지만, 보로하이드라이드의 연료극 직접 산화 반응(direct anodic oxidation)은 수소기체를 연료로 사용했을 때보다 더욱 큰 음전위를 제공한다.²⁻⁴⁾ 보로하이드라이드를 사용한 연료전지의 선례를 보면, Jasinski가 KBH₄/O₂전지에서 석면막을 전해질로 사용하여 실험하였다. 이때, 연료극 촉매로는 Pt, Pd, 그리고 NiB를 쓰고, 공기

[†]E-mail: mkjung@kier.re.kr

극 촉매로는 Pt를 사용하였다. 그러나 석면 전해질에 기인한 연료의 크로스오버 현상으로 공기극 성능이 저하되었다.¹⁰⁾ Amendola 등은 borohydride/air 전지에서 AEM (anion exchange membrane)을 전해질로 사용하고, 연료극 촉매로 Au/Pt를 사용한 결과 비에너지가 180 Wh/kg 이상 나왔고 단위면적당 전력밀도는 실온에서 20 mW/cm² 이상, 70°C에서 60 mW/cm² 이상의 값을 얻을 수 있었다.^{2,3)} 이밖에도 Lee 등은 ZrCr_{0.8}Ni_{1.2} alloy (laves phase alloy AB)를 연료극 촉매로 사용하고 전기화학적으로 분석한 결과, 합금 촉매가 보로하이드라이드 용액으로부터 가져온 수소를 전기 화학적으로 산화하여 전기를 생성한다고 믿었다.⁵⁾

본 연구에서는 보로하이드라이드를 이용한 연료전지의 운전 특성과 연료극 연료로 사용되는 보로하이드라이드 산화 반응에 대한 촉매의 성능이 검토되었다. 공기극 촉매로 Pt black과 Pt/C를 사용하였고, 연료극 촉매로는 Pt black, Pt/C, Au/C 및 AB₅ alloy를 사용하여 촉매별 단위전지의 성능이 검토되었다. 전해질은 양극과 음극을 분리하고 BH₄⁻의 크로스오버를 막기 위해 양이온 교환막인 Na⁺ 형태의 Nafion막을 사용했다. 전극 촉매의 특성 분석은 SEM (scanning electron microscopy), EDS (energy dispersive spectroscopy), XRD (x-ray diffractometer) 분석을 통하여 고찰되었다.

2. 실험

2.1 전극제조

연료 전지용 전극은 전극지지체와 전극 촉매층으로 구성된다. Fig. 1은 본 연구에 사용된 전극의 제조 공정이다. 전극지지체는 탄소종이(carbon paper, Toray Co.)를 사용하였으며, 전해질 용액이나 물이 흘러 들어가 기공이 막히는 것을 방지하기 위하여 방수처리를 하였다. 방수처리는 탄소종이에 FEP 120-J (Dupont Co.)를 사용하여 처리하였다.⁶⁾

전극 촉매층으로는 공기극 촉매로 Pt black (Johnson-Matthey)

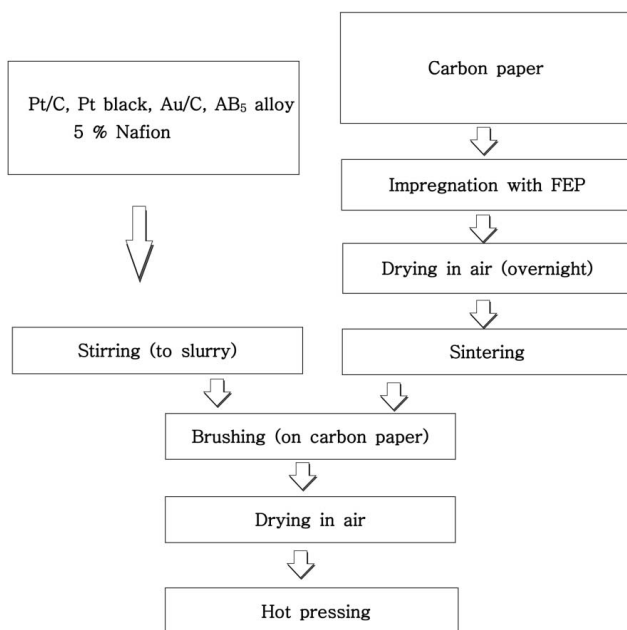


Fig. 1. Process of the fabrication of anode and cathode electrodes for DBFC.

과 Pt/C (Tanaka kikinzoku, 28.8 wt% C)를 사용하였는데, 먼저 Pt black을 공기극 촉매로 사용했을 때 연료극 촉매는 Pt black, Pt/C (28.8 wt% C), Au/C (Etek Division, 60% Au on vulcan XC-72)를 사용하였고, Pt/C를 공기극 촉매로 사용했을 때는 연료극 촉매로 Pt/C (28.8 wt% C) 및 AB₅ alloy (MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3})를 사용하여 단위전지 테스트를 하였다. AB₅ alloy는 suda 그룹에서 처리한 alloy인데 이 alloy는 수소 저장 능력이 뛰어나다고 알려져 있다.¹⁾

연료극 촉매 제조시 결합제로 5% Nafion용액 20 wt%를 촉매 분말에 첨가한 후 촉매가 슬러리상태가 될 때까지 교반하였다. 그리고 촉매를 카본페이퍼(3×3 cm²)위에 붓칠한 후 24 h 동안 자연 건조 시켰다.

공기극도 연료극과 동일한 방법으로 제조하였는데, 결합제의 양은 Pt/C와 Pt black 촉매 사용시 각각 20 wt%와 7 wt%를 첨가하였다. 전극 촉매층에 대한 촉매 담지량은 촉매별로 정리하여 Table 1에 나타내었다.

2.2 전해질 분리막의 전처리

본 실험에서는 전해질로 Na⁺ 형태의 Nafion 115를 사용하였다. 이는 음이온(BH₄⁻)의 이동을 막고 대신에 양이온(Na⁺)의 이동을 위한 것이다. Na⁺ 형태의 Nafion을 만들기 위한 전처리 과정은 Fig. 2에 나타내었다.¹⁾

먼저, Nafion 115 (7×7 cm²)의 불순물을 제거하기 위해 Nafion막을 과산화수소 용액에 처리하였고, 불순물 제거를 위해 사용한 과산화수소를 제거하기 위해 증류수에 Nafion막을 세척하였다. 그후에 Nafion을 Na⁺ 형태로 만들기 위해서 NaOH 용액에서 가열하였다.¹⁾ 가열이 끝나면 Nafion을 증류수에 여러 번 씻어서 Nafion막을 세척하고, 새로운 증류수에 보관하여 사용하였다.

2.3 MEA 제조 및 단위전지조립

촉매가 담지된 연료극과 공기극 사이에 전처리한 Nafion 115를 넣고 열가압기로 고온 가압시켜 MEA (membrane electrode assembly)를 제작하였다. 이때 열가압기는 135°C까지 상·하 가열판의 온도를 올린 후 130 kgf/cm²의 압력으로 10 min 간 압착시켰다. 10 min 간 압착시킨 후 냉각수를 틀어 가열판의 온도를 25°C까지 내려 MEA를 제조하였다. 단위전지는 Fig. 3에 보여주는 바와 같이 MEA를 중심으로 흑연으로 가공된 연료극 및 공기극의 유체흐름관을 배치시키고 구리로 된 전류 집전체를 놓은 후 볼트와 너트로 고정시켜 단위전지를 구성하였다.

2.4 연료 제조 및 운전

먼저 연료극 연료로는 1.5 M의 NaBH₄(Samchun chemical co.)와 3 M의 NaOH (Daejung co.)가 혼합된 용액을 사용하였

Table 1. Electrode Catalysts for Direct Borohydrides Fuel Cell.

| cathode | anode | loading amount of cathode (mg/cm ²) | loading amount of anode (mg/cm ²) |
|----------|-----------------------|---|---|
| Pt black | Pt/C | 6.0 Pt | 2.3 Pt |
| | Au/C | 6.0 Pt | 2.3 Au |
| | Pt black | 6.0 Pt | 3.0 Pt |
| Pt/C | Pt/C | 2.3 Pt | 2.3 Pt |
| | AB ₅ alloy | 2.3 Pt | 22.04 alloy |

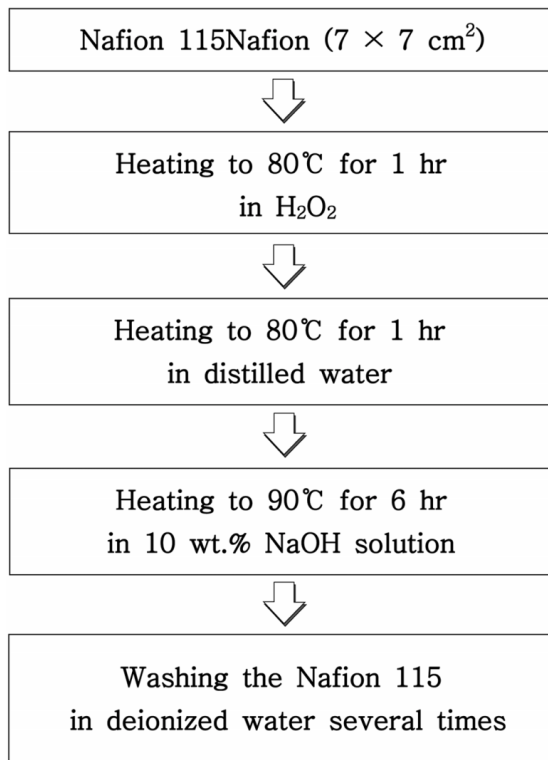


Fig. 2. Process of the nafion preparation for Na⁺ exchange.

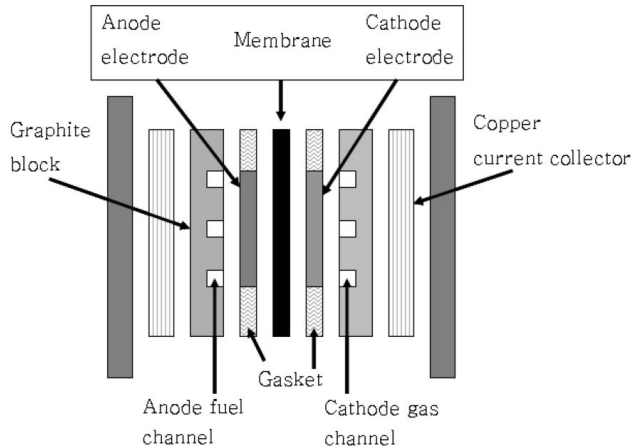


Fig. 3. Schematic view of the single cell assembly.

다. 제조된 연료는 정량펌프 (Cole-Parmer Instrument)를 이용하여 유속 2.0~8.0 mL/min의 범위에서 연료극으로 공급하였다. 공기극은 MFC (mass flowrate controller, Pungjurn Instrument INC.)를 이용하여 유속을 3.0~7.0 L/min으로 변화시켰으며 연료로 순수한 산소를 가습하여 공급하였다.

단위전지의 운전은 운전온도 60°C ± 2°C에서 작동되었고, 공기극 산소는 80°C ± 3°C에서 가습되어 공급되게 하였다. 단위전지의 전류와 전압 특성은 전하부하(DAE-JIN Ins.)를 사용하여 측정하였다. 제조된 전극의 반응전과 반응후의 전극 표면은 SEM (Scanning Electron Microscope), EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), XRD (X-ray Diffraction)를 통하여 전극 표면의

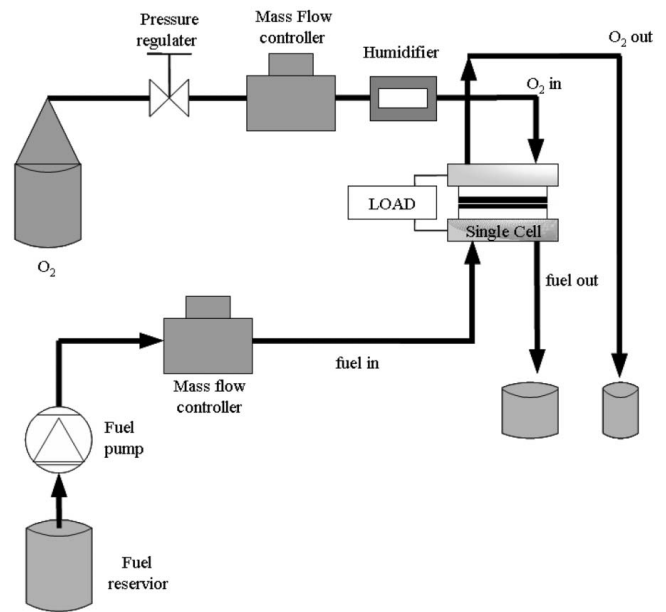


Fig. 4. Schematic diagram of the single cell test station.

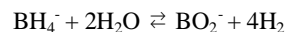
특징 및 성분들의 정성분석을 하였다. Fig. 4는 본 연구에 사용된 단위전지 시험 장치를 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전력 생성과 Nafion막에서의 전하이동

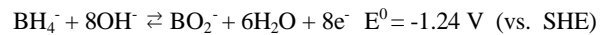
BH₄⁻의 화학반응은 가수분해 반응과 연료극의 직접 산화 반응이 경쟁적으로 일어나는데 각각의 반응은 다음과 같다.^{1,8)}

1. 가수분해 반응



2. 연료극 직접 산화 반응

anode :



cathode :



Total:



위의 반응으로부터 BH₄⁻의 가수분해 반응보다 연료극에서의 직접 산화 반응이 기전력이 더 높음을 알 수 있다. 본 논문에서는 BH₄⁻의 가수분해 반응이 아닌, 연료극 직접 산화반응을 이용한 연료전지가 검토되었다. 직접 산화반응의 연료극에서는 보로하이드라이드의 BH₄⁻이온이 NaOH 및 H₂O에서 생성되는 OH⁻이온과 반응하여 BO₂⁻용액과 H₂O 그리고 8개의 전자를 내놓게된다. 그리고 공기극에서의 반응은 연료극에서 생성된 8개의 전자와 공기극 연료인 산소와 물이 반응하여 OH⁻이온을 생

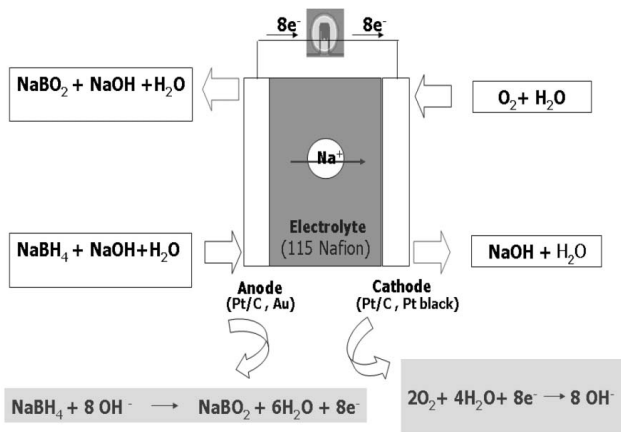


Fig. 5. Mechanism of the direct borohydrides fuel cell.

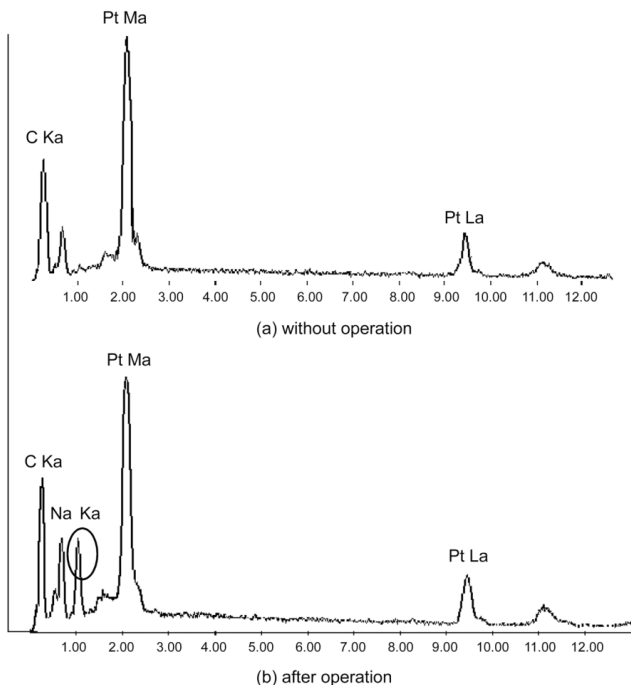
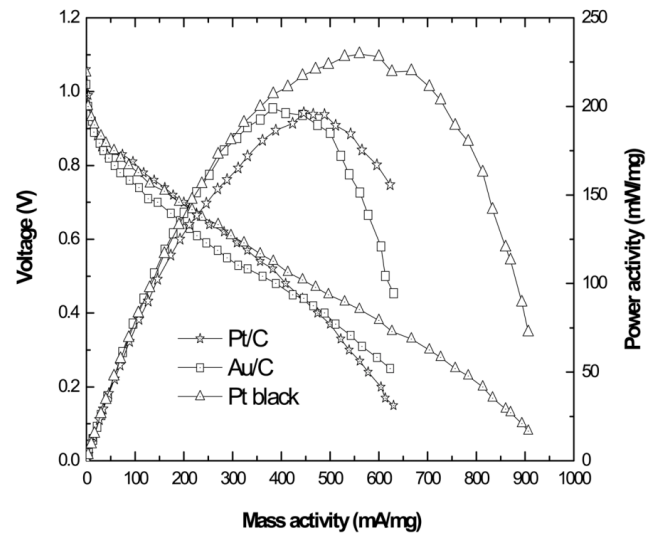


Fig. 6. EDS graph of the cathode electrode using Pt/C catalyst (a) without operation (b) after operation.

성하게 된다. 이렇게 생성된 OH^- 이온은 양이온 교환 막을 통하여 이동한 Na^+ 이온과 반응하여 NaOH 용액을 생성한다. BH_4^- 이온의 연료극 직접산화 반응을 이용한 연료전지의 메커니즘은 Fig. 5에 나타난 바와 같다. Fig. 6은 단위전지의 운전 전, 후의 공기극 전극의 EDS 분석 결과이다. Fig. 6에서 보면 운전 전에는 관찰되지 않았던 Na 피크가 운전 후에 1.00 keV 근처에서 나타나고 있다. 이는 반응을 통하여 Na^+ 이온이 Nafion 전해질 막을 통해서 이동하여 공기극의 O_2 및 H_2O 의 혼합연료와 반응하고 NaOH 로 환원되어 공기극의 표면에 침착되었음을 의미한다.

3.2 촉매별 단위전지 성능 테스트

DBFC에 대한 선행 연구는 우수한 촉매성능과 BH_4^- 의 크로

Fig. 7. Cell polarization and power activity curves for the DBFC at 60°C, anode flow rate: 2.0–8.0 mL/min, cathode flow rate: 0.3–0.8 L/min, O_2 humidification temp.: 80°C \pm 3°C

스오버 면에서 괄목할 만한 결과를 보여주지 못하고 있다. 따라서 연료극에서의 BH_4^- 산화반응에 어떤 촉매가 좋은지 알아보기 위해서 여러 촉매들을 써서 연료전지의 성능을 테스트 해보았다. 본 연구에서 사용한 공기극 촉매로는 Pt/C (28.8 wt% C)와 Pt black이고, 공기극 촉매에 따른 연료극 촉매로는 Pt/C (28.8 wt% C), Pt black, Au/C (60% Au on vulcan XC-72), AB_5 alloy (Mm based)이다. Fig. 7은 공기극 촉매를 Pt black으로 하고, 연료극 촉매로 Pt black, Pt/C, Au/C를 사용했을 때의 촉매별 I-V 특성과 전력활성도(촉매의 단위질량별 전지 성능)를 나타낸 것이다. Fig. 7을 보면 공기극 및 연료극 촉매로 Pt black을 사용한 경우가 가장 우수한 성능을 보였고, 연료극 촉매로 Pt/C, Au/C를 사용한 순서로 성능을 보여주고 있다. 촉매별 질량당 최대 전력활성도는 각각 229 mW/mg > 198 mW/mg > 196 mW/mg를 나타내었다. 이때 Pt/C와 Au/C는 거의 비슷한 값을 나타내었다. Fig. 8은 공기극 촉매로 Pt/C를 사용하고, 연료극 촉매로 Pt/C, Au/C, AB_5 alloy를 사용했을 때의 촉매별 I-V 특성과 전력 활성도를 나타낸 것이다. Fig. 8을 보면 공기극 및 연료극 촉매로 Pt/C를 사용한 경우가 366 mW/mg으로 가장 우수한 성능을 보였고, Au/C, alloy 촉매 순서로 177 mW/mg, 9 mW/mg의 성능을 보여주고 있다. 연료극 연료로 Au/C를 사용했을 경우는 Fig. 7과 Fig. 8에서 각각 196 mW/mg, 177 mW/mg로 비교적 유사한 값을 나타냈으나, Pt/C를 사용한 경우는 Fig. 8에서의 촉매질량별 전력활성도(366 mW/mg)가 Fig. 7에서의 값(198 mW/mg)보다 두 배 가까이 성능이 올랐음을 볼 수 있었다. 이와 같은 결과는 Ohno 등이 Pt/C와 Au/C가 NaBH_4 의 산화반응에 우수한 촉매이지만, Pt/C의 경우는 Au/C 보다 수소발생 반응에도 좋은 촉매이기 때문에 DBFC의 성능에서는 Pt/C 보다 Au/C가 더 좋다고 보고했던 내용과는 차이가 있는 것이다.⁷⁾ 이것은 Au/C 촉매는 NaBH_4 의 산화반응에 안정하게 반응하는 반면, Pt/C 촉매는 매우 불안정하게 반응을 함을 나타내는 것이다. Table 2에 연료극 및 공기극의 촉매별 최대 전력활성도를 나타내었다.

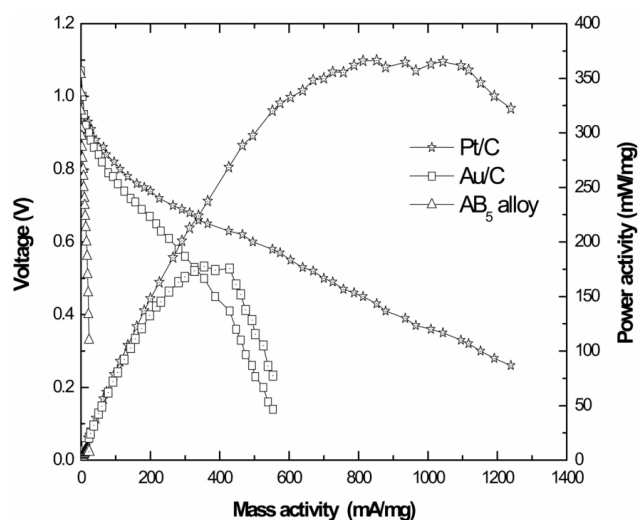


Fig. 8. Cell polarization and power activity curves for the DBFC at 60°C, anode flow rate: 2.0~8.0 mL/min, cathode flow rate: 0.3~0.8 L/min, O₂ humidification temp.: 80°C ± 3°C

Table 2. The Highest Power Activity in Respect of Catalysts.

| anode catalyst | cathode catalyst | power activity (mW/mg) |
|----------------|-----------------------|------------------------|
| Pt/C | Pt/C | 366 |
| Pt black | Pt black | 229 |
| Pt black | Au/C | 196 |
| Pt black | Pt/C | 198 |
| Pt/C | AB ₅ alloy | 9 |

3.3 전극 표면 해석

Fig. 9는 공기극과 연료극 촉매로 Pt black을 사용했을 때, 단전지 테스트 후의 공기극 표면을 매핑(mapping) 한 사진이다. Fig. 9를 보면 흰부분으로 보이는 Pt 촉매자리에 Na가 위치해 있는 것을 볼 수 있다. Na는 앞에서 말한 바와 같이 이온 교환막을 통해서 연료 NaBH₄와 NaOH에서 넘어온 것이다.

Fig. 10은 연료극과 공기극 촉매로 Pt black과 Pt/C를 사용했을 때 500시간 단전지 테스트후의 공기극 표면을 SEM으로 찍은 것이다. SEM 분석 결과, 반응전 전극보다 반응후 전극이 더 치밀한 구조층을 보이고 있음을 볼 수 있다. Fig. 11은 Fig. 10에서 관찰한 공기극 전극의 XRD 분석 결과이다. 그 결과 Fig. 11(a)에서 나온 주 피크들이 Pt와 C임을 알 수 있었고, Fig. 11(a)의 25~350 사이를 확대하여 나타낸 Fig. 11(b) 부분에서는 Na_xByOz·nH₂O상이 존재함을 알 수 있었다. Fig. 10과 Fig. 11에서 나타난 결과로부터 Na_xByOz·nH₂O상은 NaOH와 NaBH₄ 혼합 용액인 연료극 연료가 반응을 통하여 공기극쪽으로 이동하여 전극 표면에 환원 침전되었음을 볼 수 있었다. 그리고 Pt/C를 연료극 및 공기극 촉매로 사용하였을 경우가 Na 화합물 피크의 강도가 더 크고, Pt black을 촉매로 사용한 경우가 덜 복잡한 Na 화합물의 형태가 관찰되고 있다. 이는 Pt/C를 촉매로 사용한 경우가 Pt black을 촉매로 사용한 경우보다 반응성이 우수하기 때문에 공기극 쪽으로의 Na 이동양이 많고 공기극 전극 표면에 복잡한 화합물의 형태가 침전되어 존재하고 있는것으로 판단된다. 공기극에 침전된 Na 화합물은 공기극

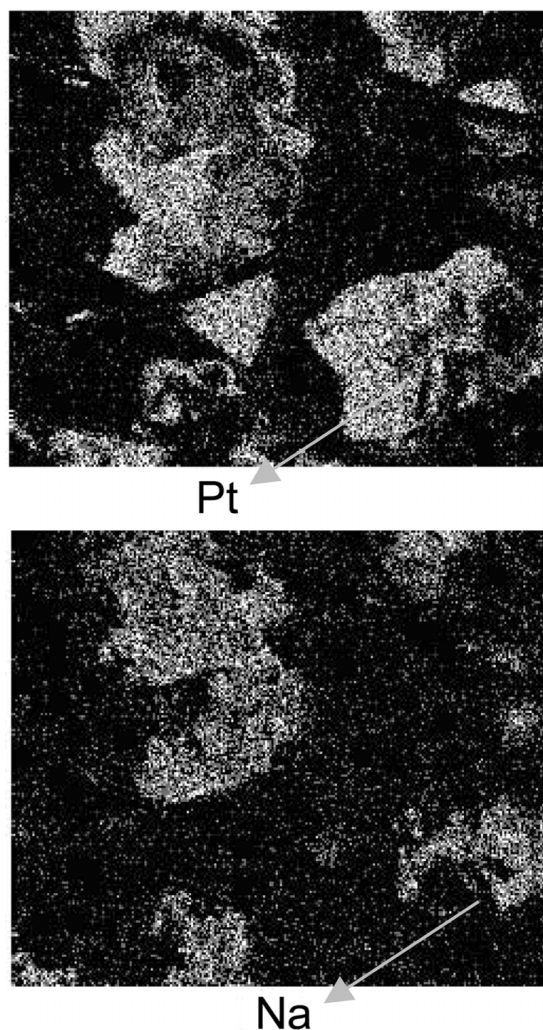


Fig. 9. Mapping picture of the cathode electrode which is Pt black after operation.

으로 연료와 함께 이동되는 물에 용해되어 방출되기 때문에 전지를 일정시간 운전한 후에는 큰 문제를 야기시키지 않을것으로 판단된다.

4. 결 론

본 논문에서는 NaBH₄의 가수분해 반응이 아닌, 연료극 직접 산화반응을 이용한 연료전지를 촉매별로 실험을 수행하였다. 공기극 촉매로는 Pt black과 Pt/C를 사용하였고, 연료극 촉매로는 Pt black, Pt/C, Au/C, AB₅ alloy를 사용 하였다. 이들의 활성화 에너지를 측정해 봤을때 공기극 및 연료극 촉매로 Pt/C를 사용했을 경우가 366 mW/mg으로 가장 높았고, 공기극 촉매를 Pt/C를 사용하고 연료극을 alloy를 사용했을 경우가 9 mW/mg으로 가장 낮은 값을 나타냈다.

연료극 촉매로 Au/C를 사용했을 경우는 공기극 촉매로 Pt black과 Pt/C를 사용했을때 196 mW/mg, 177 mW/mg로 비슷한 값을 나타냈으나, 연료극 촉매로 Pt/C를 사용했을 경우는 공기극 촉매에 따라 198 mW/mg, 366 mW/mg을 나타내어 두 배 이상의 값의 차이를 보였다. 이는 Pt/C가 Au/C 보다 NaBH₄의

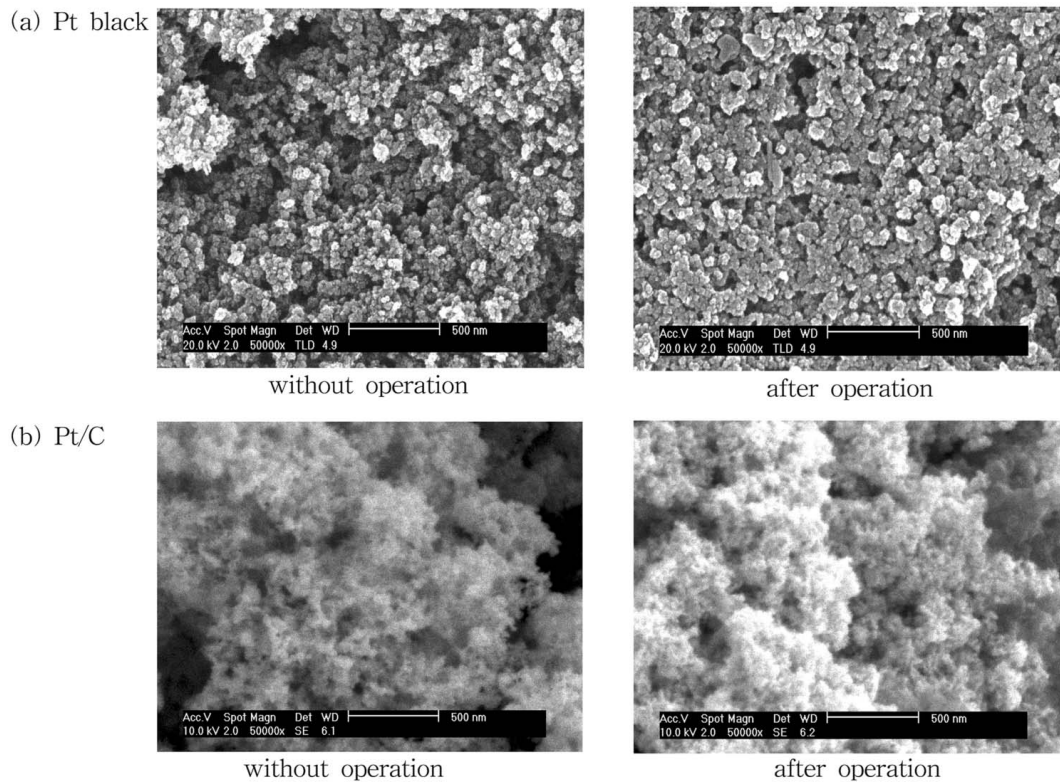


Fig. 10. SEM (scanning electron microscope) picture of the cathode electrode using (a) Pt black catalyst and (b) Pt/C catalyst.

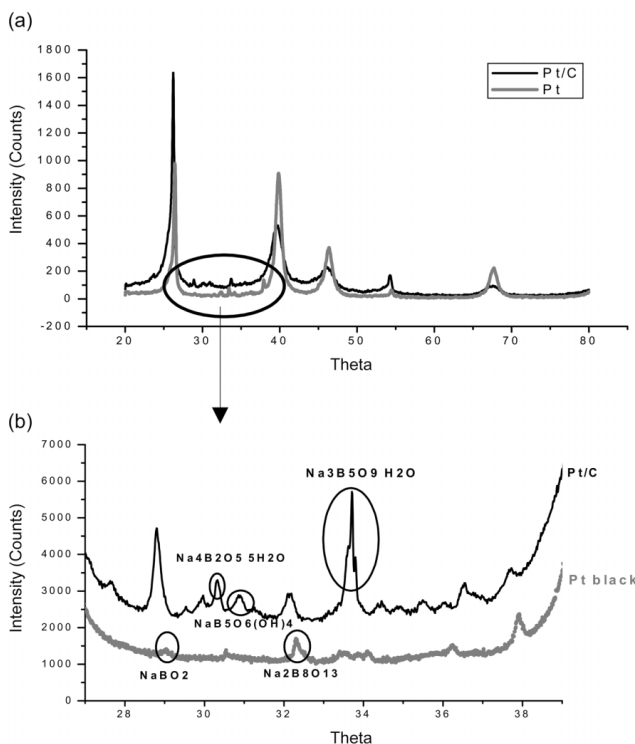


Fig. 11. XRD picture of the cathode electrode using Pt black and Pt/C catalyst.

산화반응에 매우 불안정한 촉매이기 때문에 운전 조건 및 주변 환경에 크게 영향을 받아 성능면에서 큰 차이를 보여주는 것이

다. 또한 운전후의 공기극 전극 표면을 비교했을때 공기극 및 연료극 촉매로 Pt/C를 사용했을 경우가 Pt black을 사용했을 때보다 강도가 더 높고, 복잡한 Na 화합물이 생성되었는데, 이는 Pt/C가 Pt black보다 반응성이 뛰어나 공기극으로의 Na 이동양이 많기 때문인 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, and S. Suda, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(7), A868 (2003).
2. S. Amendola, P. Onnerud, M. Kelly, P. Petillo, and M. Binder, in *Selected Battery Topics*, G. Halpert, M. L. Gopikanth, K. M. Abraham, W. R. Cieslak, and W. A. Adams, Editors, PV 98-15, p. 47, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1998).
3. S. Amendola, P. Onnerud, M. Kelly, P. Petillo, S. Sharp-Goldman, and M. Binder, *J. Power Source*, **84**, 130 (1999).
4. R. Jasinski, *Electrochem. Technol.*, **3**, 40 (1965).
5. S.-M. Lee, J.-H. Kim, H.-H. Lee, P. S. Lee, and J.-Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(5), A603 (2002).
6. D. H. Jung, C. H. Lee, and D. R. Shin, *J. Energy Engg.*, **7**(1), 35 (1998).
7. I. Ohno, O. Wakabayashi, and S. Haruyama, *J. Electrochem. Soc.*, **132**(10), 2323-2330.
8. Bin Hong Liu, Zhou Peng Li, and Seijirau Suda, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(3), A398 (2003).
9. W. H. Stockmayer, D. W. Rice, and C. C. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1980 (1955).
10. R. L. Pecsok, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2862 (1953).
11. M. E. Indig and R. N. Snyder, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1104 (1962).