

수소 발생을 위한 Borohydride 화합물에 대한 연구

김려경, 정성욱¹, 박은희¹, 김성현*¹
 고려대학교 환경시스템공학과, ¹고려대학교 화공생명공학과
 (kimsh@korea.ac.kr*)

A Study on Hydrogen Generation Using Borohydride Compounds

Ryeo Kyoung Kim, Sung Uk Jung¹, Eun Hee¹ and Sung Hyun Kim*¹
 Department of Environmental System engineering, Korea University
¹Department of Bio & Chemical Engineering, Korea University
 (kimsh@korea.ac.kr*)

서론

연료 전지는 다른 화석연료나 탄화 수소 연료와는 달리 수소 가스를 직접 이용하여 부산물로서 환경에 아무런 해도 끼치지 않는 수증기만을 내놓는다. 따라서 미래의 환경을 위해 바람직한 내연기관으로 여겨져, 이에 대한 연구가 활발히 진행 되고 있다. 그러나 이 연료 전지의 문제점은 수소를 저장하고 공급하는 데 있다. 수소를 직접 연료 전지에 공급하는 방법으로는 액화 수소나 수소 가스가 있다. 그러나 연료 전지를 이용한 내연기관을 자동차나 노트북 등 포터블한 장치에 상용화 하였을 시에는 수소의 폭발성으로 인해 액화 수소나 수소 가스를 직접 이용하여 장치를 꾸미는 것은 폭발이나 화재의 위험이 매우 크다. 따라서 수소를 직접 내연기관에 장착하여 공급하기 보다는 연료로서 수소가 필요할 시에 바로 수소를 만들어 공급하는 안전한 방법이 요구 되어진다.

이러한 요구에 맞춰 등장한 것이 borohydride 화합물을 이용한 수소 공급이다.

최근 잇따른 연구들에 의하면 수소 공급원으로써 borohydride 용액, 특히 sodium borohydride(NaBH₄) 수용액을 수소 공급원으로 이용하는 방법들이 개발되고 있다.



위의 식과 같이 NaBH₄는 물과 가수분해하여 수소를 발생시키며 NaBO₂를 생산한다. 이 NaBO₂는 재생이 가능하기 때문에 NaBH₄는 부산물을 만들지 않는 아주 효과적인 연료원이라고 할 수 있다. Sodium borohydride 수용액은 액화 수소나 수소 가스에 비해 수소 함유율이 질량비나 부피비, 어느 쪽으로 비교해도 높으며, 충격이나 고온에 안정적이다. sodium borohydride는 반응물인 물과 반응하여 수소를 발생시킨다. 그러나 이는 self-hydrolysis 반응이라 이를 억제하기 위한 방법으로 알칼리 물질을 이용하여 용액을 pH가 14이상으로 유지하는 방법이 연구 발표되었다. 또한 액화 수소나 수소 가스에 비해 가격도 저렴하며 소형 연료 전지에도 적용하기가 용이하다는 장점이 있다. 현재까지는 sodium borohydride를 이용한 수소 공급이 주로 연구 되어 졌다. 그러나 이는 단순히 일정 온도와 압력 하에서 촉매와 반응하여 발생하는 수소의 양에 대한 것이 주를 이루었다. 앞으로는 이를 sodium borohydride 수용액을 수소 공급원으로 한 연료 전지를 이용하여 내연 기관까지 장치를 꾸미며 이를 상용화 시키는 단계로 나아가야 하므로 좀더 구체적이고 연료로서 문제점을 파악하고 수정, 보완해 가는 연구가 진행 되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 일반적으로 수소 공급원으로 연구되어진 sodium borohydride 외에도 이와 비슷한 성질을 띠며 안정적으로 수소를 발생 시킬 수 있는 물질들에 대한 충분한 검토를

할 것이다. 또한 수소 공급원으로써 borohydride 수용액이 가지는 큰 장점인, 촉매와의 선택적인 반응에 의해서만 이루어지는 수소 발생을 평상시 연료로 사용하지 않을 시에 촉매 없이 얼마나 안정적인가를 검토하기 위해 일정 온도에서 촉매와의 접촉 없이 발생되는 수소의 양을 측정하는 안정성 실험에 대해 논의 할 것이다.

본론

수소 공급원으로써 적합한 물질을 선정하기 위하여 우선 그 대상 물질을 4가지로 압축하였다. 그 4가지는 NaBH_4 , KBH_4 , LiBH_4 , NH_3BH_3 이며 borohydride 화합물 중에서 물과 반응하여 쉽게 수소를 발생시키는 물질을 선정하였다.

이 4가지 물질의 기본적인 수소발생능력 테스트를 위한 실험을 20°C , 1 atm에서 시행하였다. Self-hydrolysis를 억제하기 위한 알칼리 안정화 물질로는 NaOH를 이용하였으며, 용액은 NaOH 5 wt%, 붕소화물 10 wt%, H_2O 85wt%로 구성되었고 전체 20g을 사용하였다. 촉매는 CoCl_2 를 환원시킨 Co 0.02g을 사용하였다. 환원제는 $\text{NaBH}_4:\text{NaOH}=1:1$ (mole ratio)을 H_2O 에 녹여 COCl_2 에 대한 당량비가 3배가 되게 준비하였다. COCl_2 수용액에 환원제를 첨가하면서 Co를 침전시킨 후에 걸러내어 세척한 후 200°C 에서 소성하였다. 수소발생량은 Mass flow meter와 data logger를 이용하여 측정하였다. 그러나 이 실험 과정에서 LiBH_4 , NH_3BH_3 은 물과의 반응시 굉장한 반응열과 폭발성으로 화염이 발생하여 안정화 되지 않았다. 이 두 물질은 그 폭발성으로 인하여 붕소화물을 이용한 수소 발생의 장점인 공급원 이동과 충격에 대한 안정성을 갖는다는 것에 부합하지 않는 물질로 판단되어 공급원 물질의 대상에서 제외 되었다. 따라서 이후의 실험에서는 NaBH_4 , KBH_4 대상으로 수소 공급원 선정을 위한 실험을 시행하였다. 위 두물질에 대한 수소발생능력 평가 비교 결과는 그림 1에 나타내었다.

NaBH_4 와 KBH_4 를 대상으로 공급원을 선정하기 위하여 용해도 실험을 시행하였다. 물에 대한 용해도 실험은 수소발생에 필요한 반응물이자 붕소화물을 운반하는 용매인 H_2O 가 붕소화물을 수용할 수 있는 한계치에 대한 실험이 필요하다고 판단되어 시행하게 되었다. 또한 붕소화물을 안정화 시키는 알칼리 물질에 대한 선정을 위해서도 필요하므로, NaOH와 KOH의 두 알칼리 안정화 물질에 대하여 온도 25°C 와 40°C 에서 시행하였다. 다른 선행 연구자들의 연구 결과에 의하면, 알칼리 물질의 농도에 따라서 수소 발생능력이 다르게 나타난다. 따라서 이번 용해도 실험에서도 알칼리 물질의 농도를 1, 5, 10 wt%로 변화시켜가며 용해도 실험을 수행하였다. 우선 DI water에 알칼리 물질을 1, 5, 10 wt%로 첨가하여 30분 정도 교반시킨 후 붕소화물을 과량 첨가하여 측정하고자 하는 온도에서 항온을 유지하며 1시간 이상 충분히 용액을 교반시켜 포화용액을 만든 후에 이 포화용액을 빠르게 걸러낸 후 건조시켜 용해도를 측정하였다. 용해도 계산 과정은 다음과 같다. 알칼리 안정화 물질의 결정이 건조 후 결정에 100% 존재한다고 가정하였다.

$$S = \frac{(m_2 - m_0) - \frac{a \times (m_1 - m_2)}{100 - a}}{m_1 - m_2} \quad (\text{알칼리 붕소화물 g/H}_2\text{O 100g})$$

m_0 : 증발 용기의 질량, m_1 : 용기 및 포화 용액의 질량, m_2 : 증발 건조 후 질량,

a: 알칼리 물질의 농도

용해도 실험 결과는 그림 2와 3에 나타내었다.

붕소화물 선정에 있어서 또 하나 고려되어야 할 것이 안정성 실험이다. 알칼리 안정화 물질에 대해 붕소화물이 촉매와 반응 하지 않고 수소를 얼마나 발생 하는냐에 관한 것도 중요하다. 붕소화물은 수소가 연료로써 필요할 때에만 촉매와 반응하여 수소를 발생시켜야 하고 그렇지 않을 시에는 가능한 수소를 발생시키지 않는 것이 좋다. 이를 위해 안정화 실험을 시행하였다. 알칼리 안정화 물질 NaOH와 KOH의 농도는 5wt%로 하고 붕소화물의 농도는 5, 10, 20, 30 wt% 고정하여 용액을 5g 만든 후에 온도는 40℃로 고정하고 수상치환 법을 이용하여 촉매 없이 수소가 발생하는 양을 측정하였다. 기간은 15일로 하였고 그 결과는 그림 4와 같다.

수소 공급원으로써 NaBH₄ 용액이 사용될 경우 극히 저온의 온도에서도 얼지 않고 수송, 이동이 가능하여야 한다. 따라서 NaBH₄ 농도에 따른 용해도 실험을 시행하였다. 안정화 물질로는 NaOH를 5wt% 사용하였고, NaBH₄의 농도는 5, 10, 20, 30 wt%로 변화시키며 용액을 준비하였다. 이용액에 대해서 온도를 서서히 낮춰가며 고상과 액상이 존재하며 온도가 일정하게 유지 되는 점을 측정하여 어는 점을 측정하였다. 결과는 표 1과 같다.

결론

수소 발생능력 평가 실험의 결과를 살펴보면 안정화 물질이 NaOH인 조건에서 KBH₄보다 NaBH₄과 수소발생능력이 좋은 것을 그림 1에서 확인 할 수 있다. 그러나 이 결과만으로 NaBH₄를 수소발생공급원으로 선정하기는 무리이다. 이에 용해도 실험 결과를 살펴보면 NaBH₄과 KBH₄에 비해 25℃에서는 3배이상 40℃에서는 5배이상 용해도가 높은 것으로 나타났다. 이 두 결과로 미루어 NaBH₄를 수소 공급원으로 선정하는 것이 합당하다고 여겨져 NaBH₄를 수소 공급원으로 선정하였다. 문제는 알칼리 안정화 물질이다. 용해도 실험 결과를 보면 NaBH₄가 KOH에서 용해도가 높은 것을 그림 2와 그림 3에서 확인 할 수 있다. 그러나 장기적으로 반응 부산물의 재생이라는 관점에서 보면 KOH라는 물질로 인하여 생기는 K⁺이온이 재생 단계를 늘리는 결과를 초래함으로 NaOH를 안정화 물질로 선정하였다. NaOH와 NaBH₄로 선정한 후에 시행한 수소 비발생 안정화 실험 결과는 그림 5에서 살펴보면 NaBH₄의 농도가 20wt%일 때의 초기 수소발생 속도가 30wt%일 때 보다 앞서는 경향이 나타난다.어는 점 실험에서도 비슷한 경향이 나타나는데 NaBH₄의 농도가 20wt%일때 각 어는 점이 가장 낮다. 이를 밝혀내기 위한 실험이 앞으로 수행 되어져야 할 것이다.

감사

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업(고효율 수소 에너지 제조, 저장, 이용 기술개발 사업단)의 연구 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Dong Hua, yang Hanxi, ai Xingping, Cha Chuansin, International Journal of Hydrogen Energy, 28(2003) 1095-1100

- Steven C. Amendola, Stefanie L. Sharp-Goldman, M. Saleem Janjua, Nicole C. Spencer, Michael T. Kelly, Phillip J. Petillo, Michael Binder, International Journal of Hydrogen Energy, 25(2000) 969-975
- S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua, M.T. Kelly, P.J. Petillo, and M. Binder : J. power sources, 85(2000) 186.
- Yoshitsugu Kojima, Tetsuya Haga, International Journal of Hydrogen Energy, 28(2003) 989-993

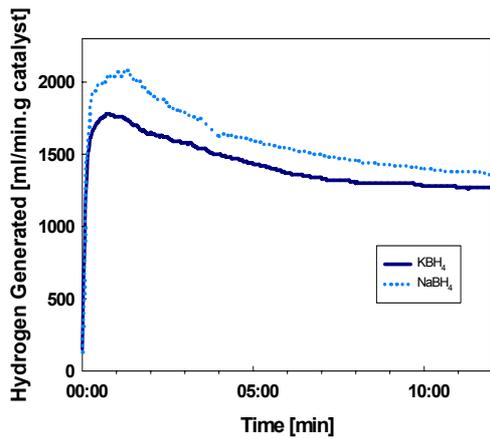


그림 1 .20℃, 1atm에서 NaBH₄와 KBH₄의 수소발생능력

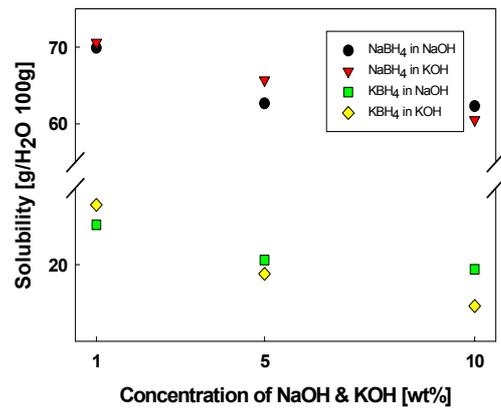


그림 2 . 25℃에서 알칼리 물질의 농도에 따른 알칼리 붕소화물의 용해도

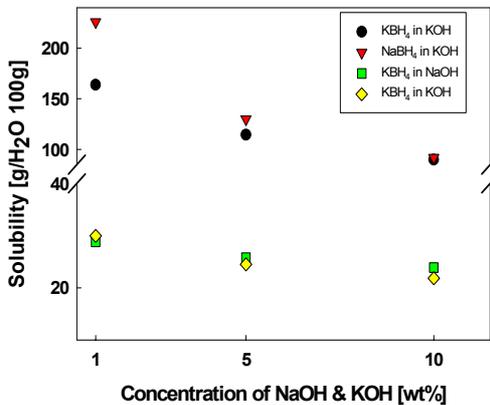


그림 3. 40℃에서 알칼리 물질의 농도에 따른 알칼리 붕소화물의 용해도

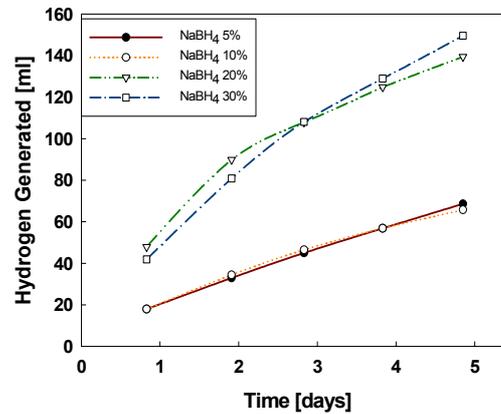


그림 4 . 40℃에서 수소 비발생 실험 결과

표 1 . NaBH₄의 농도에 따른 어는점

	NaBH ₄ 농도 (NaOH 농도 5wt%)			
	5wt%	10wt%	20wt%	30wt%
어는 점	-16.1℃	-18.2℃	<-37℃	-18.3℃