

알칼리 붕소 수소화물 용액의 특성 및 보레이트에서 보렉스로의 재생에 관한 연구

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

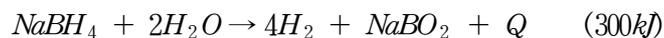
**Study on the Characteristics of Sodium Borohydride solution
 and Recycling Methode from Sodium Metaborate to Borax**

Eun Hee Park, Ki Tae Park, Sung Uk Jeung, Un Ho Jeung, Sung Hyun Kim*
 Dept. of Chem. and Bio. Eng., Korea Univ.
 (kimsh@korea.ac.kr*)

서론

현재까지 발표된 수소의 저장방법으로는 수소기체를 압축용기에 저장하는 방법과 액화 수소를 이용하는 방법, 활성탄을 이용하는 방법 그리고 수소저장합금을 이용하는 방법 등이 있다. [1-5] 최근에는 알칼리 붕소수소화물을 이용하여 수소를 저장하는 방법이 활발하게 연구 중이다. [6-7] 알칼리 붕소 수소화물을 이용한 수소발생은 자동차와 같은 큰 내연 기관 뿐만 아니라 작은 휴대폰이나 노트북에도 적용가능하기 때문에 휴대용 전기 제품이 급증하는 요즘 시대에 적합한 연료라고 볼 수 있다. 알칼리 붕소수소화물을 이용하여 수소를 저장하였을 때 얻을 수 있는 가장 큰 이점은 수소 저장 능력이 지금까지 연구된 다른 방법들보다 높다는 장점이 있다.

또한 알칼리 붕소 수소화물을 이용한 수소 발생은 pH 13이상의 염기성 조건에서 촉매에 의해서만 선택적으로 수소를 발생시키는 장점이 있다. 염기성 조건을 위한 방법으로는 KOH나 NaOH와 같은 알칼리 물질을 이용하여 저장 효율을 조절 할 수 있다. 일반적으로 사용하는 최적의 NaOH의 농도는 3wt%로 알려져 있다. 염기성 조건에서 NaBH₄를 이용하여 수소 발생 반응을 진행하면 부산물로 NaBO₂와 열이 발생한다.



수소 저장 매체로 각광받고 있는 sodium borohydride를 이용하여 수소를 발생한 뒤 생성되는 sodium metaborate 전기화학적 방법을 이용하여 boron hydride로 재생을 하기 위한 시도를 하였다. NaBO₂의 경우 ΔH_f 가 -975.711kJ/mol로 안정한 물질이다. [8] 현재 일본과 미국에서 이물질의 재생에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있으나 고온 고압 공정을 이용하여 소량 재생에 성공한 것으로 알려져 있다. [9-11] 전기화학적 방법을 이용하여 NaBO₂의 재생공정을 수행할 경우, 안전하고 공정이 간단해지는 장점이 있다. 전기화학적 방법을 이용하여 NaBO₂로부터 NaBH₄의 합성은 1998년 Amendola에 의해서 제시 되었다. [12]

NaBH₄ 용액을 수소의 저장 매체로 사용할 때, in-situ 상태에서 용액 속에 남아있는 NaBH₄의 농도를 측정할 수 있다면 NaBH₄ 용액의 실용화에 기여를 할 수 있을 것으로 판단된다. 이 때 연료의 용액 속에 원료물질인 NaBH₄의 농도를 측정하는 방법은 적정법과 용액의 열린 회로 전압을 측정하는 방법이 제시되고 있다. [13-14]

실험

H-cell을 제작하여 작동전극으로는 전기전도도가 뛰어난 백금, 금, BDD (Boron-Doped Diamond), 팔라듐과 같은 귀금속을 사용하였고 상대전극으로는 흑연을 사용하였다. 전극의 형태는 모두 가로와 세로의 너비가 $25 \times 25 \times 2.5$ mm를 사용하였고 흑연은 $50 \times 80 \times 25$ mm를 사용하였다. 사용된 실험 방법으로는 순환전압전류법과 정전압법을 사용하였다. 0.5V에서 2.5V까지 50mV/sec의 속도로 순환전압전류법을 시행 하였고, 이때 반응이 일어나면 반응이 일어나는 전압 구간에서 1mV/sec의 속도로 순환전압전류법을 다시 시행하였다. 이 방법을 이용하여 반응이 나타나는 전압을 찾고, NaBO_2 (Sigma-Aldrich) 20wt% 용액에 반응이 나타나는 전압을 5시간동안 인가해 반응을 유도하였다. H-cell 사이에는 음이온 교환 막을 사용하여, OH^- 이온과 BO_2^- 이온이 자유롭게 이동 할 수 있도록 하였고 Na^+ 이온의 이동은 억제하여 실제 반응에 참여하는 BO_2^- 이온의 농도는 작동전극이 놓여있는 cell에 집중되게 하였다. 실험 장치의 모식도는 그림 1에 나타내었다.

NaBH_4 용액의 농도를 측정하기 위하여 안정화제로 NaOH 3wt%를 첨가하고 NaBH_4 의 농도는 1wt%에서 20 wt%까지 1wt%단위로 조절하였다. 용액의 농도는 항온조를 이용하여 20°C 와 60°C 로 고정하였고 상대전극으로는 Hg/HgO 0.1M NaOH를 사용하였다. 농도측정을 위해 사용한 전극은 Cu, Ni 그리고 BDD를 사용하였다. 전극의 선정이유는 다른 전극을 이용해 20°C 에서 농도에 따른 열린회로전압을 측정을 해 본 결과 다른 전극을 이용하였을 때는 농도가 변함에 따라 전압의 변화가 없었으나, 위의 세 전극의 경우에는 NaBH_4 농도에 따른 열린 회로 전압의 변화를 관찰할 수 있어 60°C 에서의 추가 실험을 수행하였다.

결과 및 토론

NaBO_2 20wt% 용액에 금, 백금, BDD 그리고 팔라듐 전극을 이용하여 50mV/sec와 1mA/sec의 속도로 순환전압전류법을 수행하였다. 또한 일정전압 실험을 5시간동안 수행한 결과는 그림 2에 나타내었다. 일정전압 실험 결과 작동전극쪽에 흰색 결정이 형성됨을 관찰 하였다. 실험결과 얻어진 결정은 50°C 드라이 오븐에서 건조한 후에 XRD 분석을 하였다. XRD 분석결과는 그림 3에 나타내었다. XRD 분석결과 흰색 결정은 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 이다. 이 물질은 NaBO_2 보다 반응성이 높아 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 이용하여 NaBH_4 를 생성하는 방법은 특허가 발표되어 있다. [15] 또한 NaBO_2 가 일상생활에 잘 사용되지 않는 것에 반해 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 물질은 금속을 접합시킬 때 soldering 물질로 사용하거나 방부제나 나무에 곰팡이가 생기지 않게 막는 역할을 하는 등 그 쓰임새가 다양하다. [16] 연료로 사용되는 borohydride의 농도를 측정하기 위하여 Potentiostat를 이용하여 열린 회로 전압을 측정하였다. 여러 가지 종류의 전극을 이용하여 실험을 해 본 결과 Cu전극과 Ni전극이 borohydride의 농도에 의한 전압변화가 나타났다. 그러므로 이 물질을 이용하여 용액 내의 연료물질의 농도를 예측할 수 있다. 실험결과는 그림 4에 나타내었다. 이 결과는 Amendola가 제시하였던 백금, 루테튬, 로듐 전극을 사용했을 때, 저 농도에서 NaBH_4 의 농도에 따라 열린 회로 전압의 변화가 거의 관찰되지 않았던 것과 비교하면, 이번 실험에 사용되었던 Cu와 Ni 전극이 3wt% 이하의 NaBH_4 농도 측정에 이용할 수 있다. [14]

감사

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

참고문헌

- [1] K.V. Schaller, C. Gruber, Fuel Cells Bull, 27, 9- (2000)
- [2] J.M. Ogden, T.G. Kreutz, M.M. Steinbugler, Fuel Cells Bull, 16, 5- (2000)
- [3] T. Tamura, Y. Tominaga, K. Matumoto, T. Fuda, T. Kuriwa, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, J. Alloys Compd. 330-332, 522-525 (2002)
- [4] R. Chahine, T.K. Bose, Int. J. Hydrogen Energy, 19(2), 161-164 (1994)
- [5] A.C. Dillon, K.E.H. Gilbert, J.L. Alleman, T. Gennett, K.M. Jones, P.A. Parilla, M.J. Heben, in: Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-30535 (2001)
- [6] S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua, M.T. Kelly, P.J. Petillo and M. Binder, J Power Source, 85(2), 186-189, (2000)
- [7] S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M. S.Janjua, N.C. Spencer, M.T. Kelly, P.J. Petillo and M.Binder, "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst", Int. J. Hydrog. Energy, 25, 969-975, (2000)
- [8] <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>
- [9] Yoshitsugu Kojima, Tetsuya Haga, International Journal of Hydrogen Energy, 28, 989-993(2003)
- [10] Z.P. Li , N. Morigazaki, B.H. Liu, S. Suda, Journal of Alloys and Compounds, 349 232-236(2003)
- [11] Zhou Peng Li , Bin Hong Liu, Nobuto Morigasaki, Sejirau Suda, Journal of Alloys and Compounds, 354, 243-247(2003)
- [12] Steven Amendola, "Electroconversion cell" U.S. Patent No. 5,804,329(1998)
- [13] Michael V. Mirkin, Allen J. Bard, Aalytical Chemistry, 63(5), 532-533(1991)
- [14] Steven Amendola, Per Onnerud, Michael T. Kelly, Michael Binder, Talanta, 49, 267-270 (1999)
- [15] Jonathan Snover, "Recycle of discharged sodium borate fuel", U.S. Patent No. 6,706,909 (2004)
- [16] Paul G. Stecher, Martha Windholz, Dolores S. Leahy, Merck Index 8th ed., MERCK & CO., Inc, New York(1972)

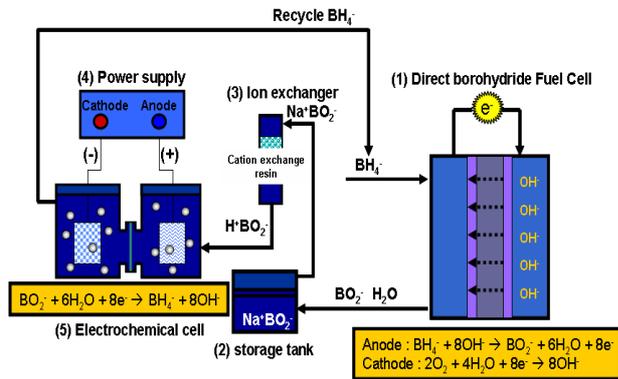


Fig. 1. Schematic diagram of hydrogen generation and borate recycling system.

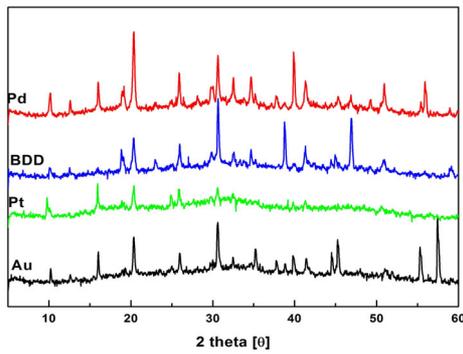


Fig. 3. XRD analysis after CA experimental. The peak coincides with the peak position of $Na_2B_4O_7$.

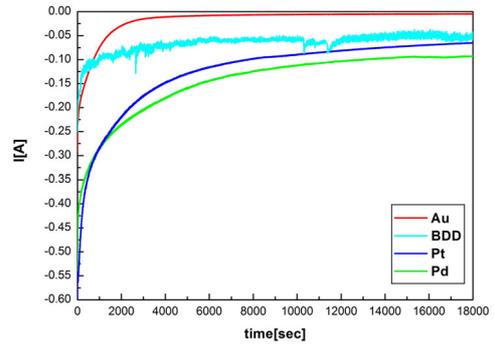


Fig. 2. Chronoamperometry of Au, BDD, Pt and Pd electrode. $NaBO_2$ 20wt% solution, inserted voltage is 1.54V (relative to a Hg/HgO NaOH 0.1M).

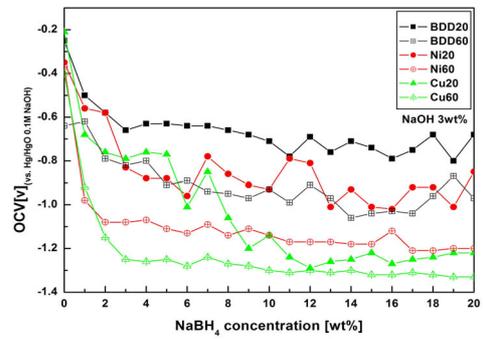


Fig. 4. Open circuit voltages of BDD, Ni and Cu electrode (relative to a Hg/HgO NaOH 0.1M). Plotted as a function of borohydride concentration in 3wt% NaOH.