

NaBH₄를 이용한 수소의 발생 및 PEMFC 연계운전

안지은¹, 김현종*, 한지희, 안경준, 한명근, 이정현¹, 설용건¹
 한국생산기술연구원 생산기반기술본부, ¹연세대학교 화학공학과
 (hjkim23@kitech.re.kr*)

Generation of hydrogen from NaBH₄ solution and operation of PEMFC

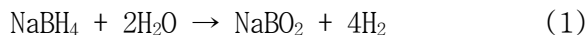
Ji-Eun Ahn¹, Hyung-Jong Kim*, Ji Hee Han, Kyeongjun An, Myung-Keun Han,
 Jung Hyun Lee¹, Yong-Gun Shul¹
 Production Technology Center, Korea Institute of Industrial Technology,
¹Department of Chemical Engineering, Yonsei University
 (hjkim23@kitech.re.kr*)

서론

수소는 지구상에 존재하는 풍부한 물로부터 제조될 수 있어 자원의 제약이 없고, 연소 생성물이 물 밖에 없는 청정연료이다. 뿐만 아니라, 중량당 높은 에너지 밀도를 가지며, 열 및 전기화학적 에너지로의 변환이 용이하다는 장점을 가지고 있다.[1] 따라서, 화석 연료의 한계인 부존자원의 고갈과 지구온난화 및 환경오염 문제를 극복할 수 있는 유일한 대안이라 할 수 있다. 이러한 수소를 연료로 하는 연료전지는 수소에너지를 가장 효율적으로 활용할 수 있는 핵심기술이며, 세계 각국의 에너지 산업 및 정책과 맞물려 실용화 개발에 박차를 가하고 있다.[1] 연료전지의 실용화를 위해서는 여러 가지 기술적으로 해결해야 할 과제가 많으나, 그 중에서도 연료로 사용하고 있는 수소의 안정적인 저장 및 공급 문제가 중요하다고 하겠다.

수소를 공급하는 방법은 여러 가지가 있겠으나, 현재 기술로 이용 가능한 것은 압축저장 방식이다. 그러나, 고압 수소의 경우, 수소의 공급문제와 고압이라는 점, 그리고 통의 부피가 크다는 문제, 액화하더라도 휘발유 에너지 밀도의 1/3 수준이라는 점 등 그 안정성과 효율성에 많은 의문이 제시되고 있어, 궁극적인 실용화 기술이라고 보기에는 무리가 있다.[2] 최근에는 이를 보완하기 위해서 저압이면서도 수소를 더 많이 저장할 수 있는 수소저장물질 개발을 활발히 연구 중에 있다. 특히, 최근에는 NaBH₄를 사용한 수소의 발생 기술이 시제품 단계에서 상당히 발표되고 있어 수소저장물질 중에는 가장 빠른 발전에 보이고 있다.

NaBH₄를 이용한 수소의 저장, 공급 기술은 아래와 같은 수화 반응을 이용하며, 촉매와의 접촉을 통해 수소와 NaBO₂를 생성하게 된다. NaBO₂는 다시 NaBH₄로 환원될 수 있으며, 인체에도 무해한 것으로 알려져 있다. NaBH₄는 고압 수소에 비해 높은 에너지 밀도를 가지며, 공기 중에서도 안정하고, 인화성 및 독성이 없다는 장점을 가지고 있다.[3]



본 연구에서는 Ru/C 촉매를 이용하여 NaBH₄의 용액의 조건이 수소발생에 어떤 영향을 미치는 지 확인하고, 이를 실제 PEMFC와 연계 운전하여, NaBH₄로부터 발생된 수소가 연료전지의 성능에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

실험

Ru/C 촉매는 RuCl₃를 전구체로 하여 탄소 표면에 담지시켜 NaBH₄로 환원하였고, 최종적으로 수소 분위기에서 열처리한 후에 사용하였다. NaBH₄ 용액은 자발적인 수소의 발생을

억제하기 위하여 1M NaOH 용액에 NaBH₄ 분말을 녹여 사용하였다. 연료전지와 연계운전은 NaBH₄ 용액에서 발생하는 수소를 가습기를 거치지 않고 직접 PEMFC에 연결하여 운전하였으며, 온도를 올리지 않고 상온 상압에서 성능을 측정하였다. 성능 측정에 사용된 MEA는 20% Pt/C를 anode와 cathode 촉매로 사용하였으며, 슬러리의 형태로 GDL에 스프레이 하였다. 전해질막으로는 Nafion 115 막을 사용하였으며, Hot-pressing 법으로 MEA를 제조하였다.

결과 및 토론

그림 1은 NaBH₄의 농도를 5%에서 30%까지 변화시켜면서 수소의 발생 속도를 측정한 것이다. 수소 발생 속도가 10%에서 가장 높은 것을 알 수 있으며, 20, 30%에서는 오히려 발생 속도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 부산물의 생성에 있어서도 차이가 많이 나는데, 10%의 경우 생성된 NaBO₂가 모두 용해되어 맑은 액체 상태를 띄는 반면, 20%와 30%에서는 흰색 분말의 형태로 남는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 20% 이상의 NaBH₄ 용액에서는 식(1)의 반응이 진행되면서 생성된 NaBO₂의 낮은 용해도로 인해 물에 용해되지 못하고 석출되었으며, 석출된 NaBO₂가 용액의 점도를 높이고, 촉매와 용액 간의 접촉을 방해하여 수소의 발생을 억제했을 것으로 판단된다. 그러나, 10% NaBH₄ 용액에서는 충분한 수분이 공급되어 생성된 부산물들이 즉시 물에 용해되었기 때문에 촉매 반응을 방해하는 영향이 적었던 것으로 판단된다.

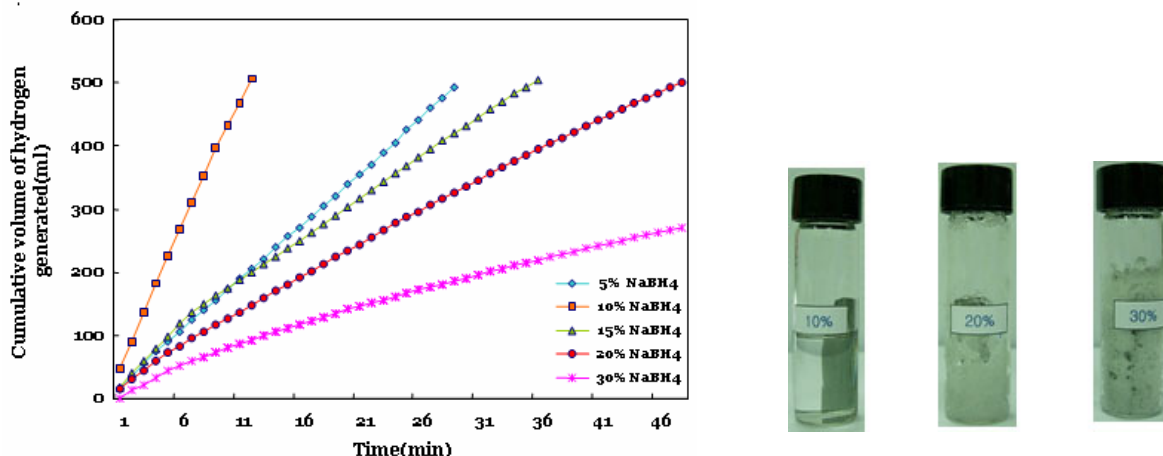
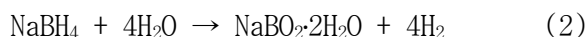


그림 1. NaBH₄ 용액의 농도에 따른 수소 발생 속도 및 부산물의 형태

뿐만 아니라, 그림 2에서 XRD를 통해 부산물의 결정구조를 확인해본 결과 NaBO₂가 아닌 NaBO₂·2H₂O 인 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 용매로서의 수분을 제외하게 되면, 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.



용매로서의 H₂O가 없이 반응식만으로 NaBH₄의 농도를 구했을 경우, 식(2)의 NaBH₄ 농도는 34.44%로서 식(1)의 51.24%에 비해 상당히 낮은 것을 알 수 있다. 20%, 30% NaBH₄ 용액에서 반응에 필요한 수분이 부족한 것은 아니지만, NaBH₄와 물과 촉매가 접촉을 효과적으로 접촉하기에 충분하지는 않았을 것으로 판단된다.

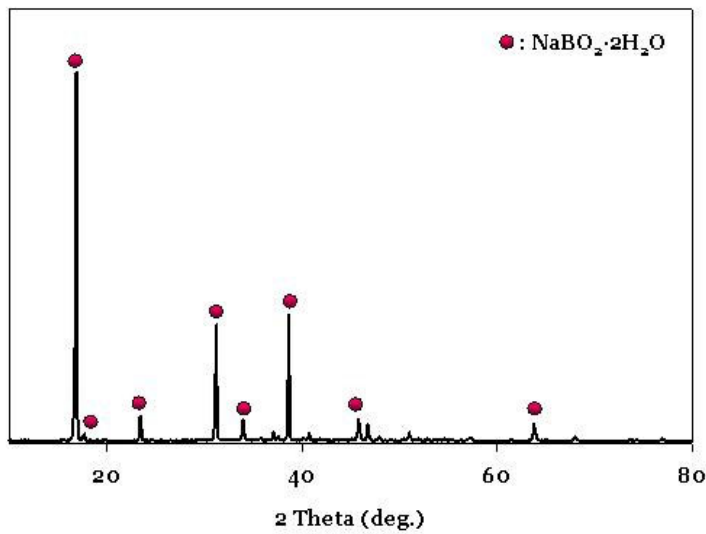


그림 2. 수소발생이 끝난 후 부산물의 XRD pattern

수소 발생 속도가 가장 높은 10% NaBH_4 용액을 사용하여 수소를 발생시키고, 이를 PEMFC 시스템과 연계하여 성능을 측정하여, 순수 수소로 운전했을 때와 비교하여 보았다. NaBH_4 용액을 사용했을 때에는 Anode 쪽에 가습기를 사용하지 않고 용액 자체의 수분을 이용하여 가습을 해주었으며, 수소로 운전했을 때에는 가습기를 사용하였다. 이후의 모든 성능은 상온에서 측정된 것이다. 그림 3에서 보는 바와 같이 순수 수소를 사용했을 때보다 NaBH_4 용액으로부터 발생된 수소를 사용한 성능이 다소 높게 나오는 것을 알 수 있다. 이는 NaBH_4 의 가수분해 반응이 발열 반응이기 때문에 반응 용액의 온도가 약 30°C 까지 증가하여 가습이 상온보다는 효율적으로 이루어졌기 때문인 것으로 판단된다. 그리고, 발생된 가스 자체가 반응열에 의해 가열됨으로 해서 셀 온도 자체가 상온보다 약간 상승하였을 것으로 보인다. 이 또한 성능의 향상에 영향을 미쳤을 것으로 보인다.

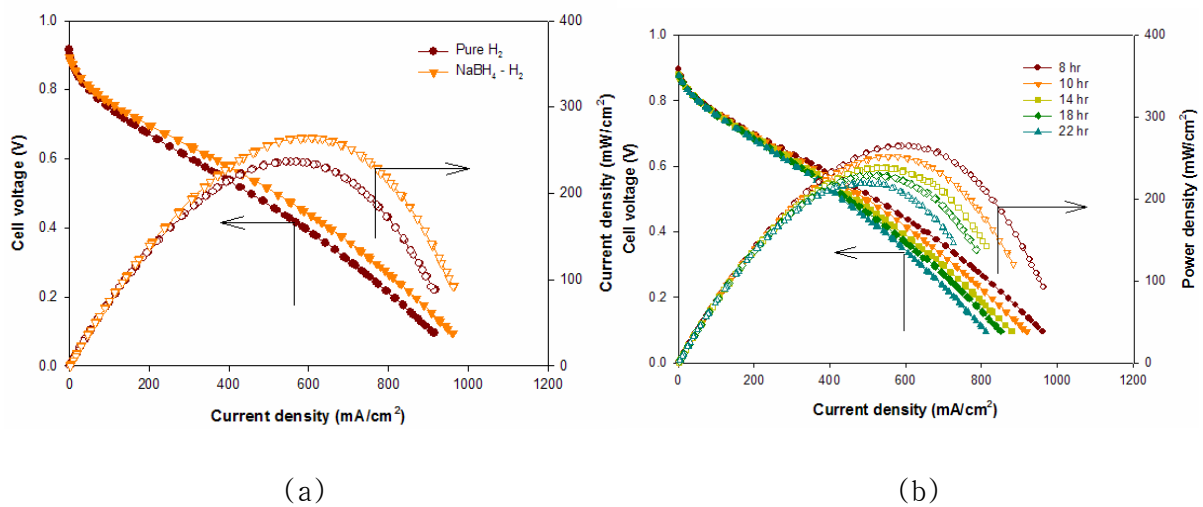


그림 3. NaBH_4 용액으로부터 발생된 수소를 이용한 PEMFC 운전 성능 (상온)
(a: 초기성능, b: 8시간 이후 성능)

NaBH₄ 용액으로부터 발생한 수소의 경우 8시간 이후에서부터 PEMFC 성능이 천천히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 먼저 수소의 유량 변화를 의심해볼 수 있으나, 8시간 이후에도 수소의 유량은 크게 변하지 않고 9.5 ml/min 정도를 계속 유지하였다. 그리고, 수소 가스의 성분을 확인하기 위해 수소 가스를 증류수에 통과시켜 원소분석을 해 본 결과, Na와 B가 다량 검출된 것을 알 수 있었다. 용해된 NaBH₄가 일부 수소 기체에 포함되어 연료전지로 공급된 것으로 보인다. Na⁺ 이온의 경우 전해질 Nafion 막의 H⁺ 이온과 교환되어 Na-Nafion 형태로 만들 수 있으며, 이는 막의 전도성을 떨어뜨리고, 성능을 떨어뜨리는 원인이 된다. 이는 Impedance 분석에서 막저항과 계면저항이 동시에 증가하는 것을 확인하여 알 수 있었다. 따라서, 그림 3에서 나타난 시간에 따른 PEMFC 성능 감소는 공급된 수소 중에 포함된 Na⁺ 이온 때문이며, NaBH₄의 연료전지 응용을 위해서는 이에 대한 해결책이 제시되어야 할 것이다.

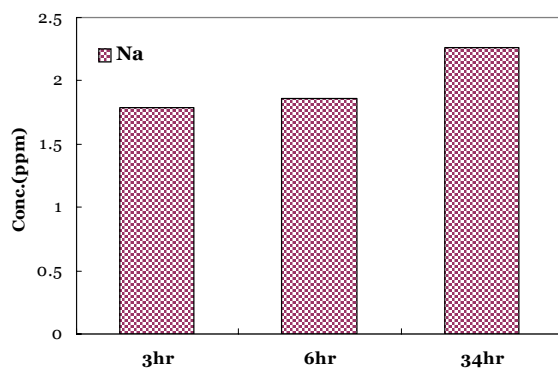


그림 4. 수소가스를 통과시킨 증류수의 Na 이온 농도

참고문헌

- [1] 홍성안, 한국신재생에너지학회지, “수소·연료전지 기술현황 및 전망”, 1(1), 24-31(2005).
- [2] Zacharia, R., 김근영, 남기석, “나노구조물질을 이용한 고체수소저장 기술 동향”, 한국공업화학회지, 43(4), 439-451 (2005).
- [3] Seayad, A.M., Antonelli, M., "Recent Advances in Hydrogen Storage in Metal-Containing Inorganic Nanostructures and Related Materials", Adv.Mater. 16(9-10), 765-777 (2004).