

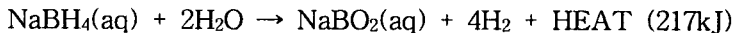
NaBH₄ 용액을 이용한 수소발생의 특성 연구

The study on the hydrogen generation from sodium borohydride solution

정은하, 양태현, 윤영기, 이원용, 정동규*, 김창수
한국에너지 기술연구원 고분자연료전지 연구단, CFTECH*

1. 서론

수소는 내연기관이나 연료전지의 연료로 직접 사용될 수 있는 미래의 환경 친화적인 연료로 주목 받고 있다. 수소를 에너지원으로 사용하기 위해서는 높은 수소저장용량, 가볍고 안전한 수소 저장체가 필요하지만 아직 최적의 수소 저장기는 개발되지 않고 있다. 고압수소가스, 액체수소, 금속수소 저장, 화석연료의 개질 방법 등이 있으나 저장 부피, 에너지 밀도, 안정성, 수소발생 속도 조절 등으로 인하여 적용하기에는 어려운 실정이다[1]. NaBH₄는 수용성으로 10.8wt%의 높은 저장용량과 공급이 용이하며 다른 수소 저장체 보다 에너지 밀도가 높다. 수용액 상태에서는 인화성이 없으며 공기 중에서 수개월 동안 안정하다. 특정 촉매 존재 시에만 수소가 발생되며 반응 생성물은 재활용이 가능한 장점이 있다[2].



본 연구에서는 NaBH₄이용한 수소발생기를 제작 하기위해 그와 동반 되는 NaOH 농도에 따른 수소 발생량, 촉매 존재 유무에 따른 변화, 촉매 사용량, 반응온도에 따른 수소발생의 특성을 보고자한다.

2. 결과 및 고찰

2.1 NaOH 농도의 영향

NaBH₄는 산성이나 중성 용액 조건에서는 자발적으로 일어나지만, 강염기성 (pH>13)에서는 매우 안정해 촉매와 접촉했을 때만 반응이 진행되어 수소 발생속도를 조절할 수 있다[3]. 본 연구에서는 강염기성 상태를 만들기 위해 NaOH를 선정하여, 상온에서 10wt% NaBH₄ 용액에 NaOH 0~15wt%넣어 이때의 압력변화를 측정하였으며 NaOH의 농도가 높아질수록 수소발생이 느려지고 있음을 알 수 있는 것이다

$$\log t_{1/2} = \text{pH} - (0.034T - 1.92)$$

NaBH₄의 반감기를 나타내는 식에서도 pH와의 관계를 확인 할 수 있었다. 0wt%

NaOH에서는 분해에 걸리는 시간은 지수 함수적으로 감소하는 것을 나타내고 있다. NaOH 농도가 낮은 경우 pH가 낮아지게 되어 NaBH₄의 자발적인 분해 반응을 촉진시켜 수소 저장능력을 저하시킨다. 이를 통해 10wt% NaOH의 농도로 수소발생 실험을 하기로 결정하였다.

2.2 촉매 유무에 따른 영향

NaBH₄는 pH가 높을 때는 자발반응의 속도가 느리나 촉매가 존재 했을 때는 그 반응이 아주 빠르게 진행된다. 촉매 없이 발생하는 수소량과 촉매가 있을 때 반응성의 차이를 확인하고자 촉매 유무에 따른 영향을 비교해 보았다. Fig. 1에 시간에 따른 수소발생 속도를 나타내었다. 촉매가 존재하면 자발적인 분해 반응보다 15배 이상의 발생 속도와 수소발생에 걸리는 시간도 줄어드는 것을 알 수 있다.

2.3 촉매 사용량의 영향

촉매 사용량에 따른 특성을 보기 위해 PtRu/LiCoO₂ 지지체인 Ni foam에 코팅하여 실험하였다[4] 지체 크기에 따라서 4가지의 촉매를 N1은 0.07g(4cm²) N2는 0.1g (7.6cm²) N3는 0.12g (6cm²) N4는 0.32g (124cm²)로 제조하였다. 시간에 따른 각각의 발생속도는 Fig. 2에 나타내었다. N4가 가장 높은 발생속도 8.2ml/s를 보이고 N2,6ml/s N3,1.8ml/s N4,1.6ml/s로 측정할 수 있었다. 3000s 동안 발생된 수소량은 수소 발생속도를 적산하여 N1 2768ml, N2 9099ml N3 2888ml N4는 9552ml으로 계산된 값을 얻었다.

2.4 반응온도의 영향

반응온도 변화에 따른 수소발생속도를 보기 위하여 N1의 촉매와 10wt% NaBH₄ + 10wt% NaOH 수용액을 반응 시켰다. 온도는 실제 제작할 수소 발생기 조건에 맞춰 25℃와 35℃에서 실험하였다. Fig. 3.에 반응시간에 따른 수소 발생 속도와 발생량을 나타내었다. 25℃에서 최대 발생 속도는 1.5ml/s이고, 35℃로 온도 상승시에는 4.7ml/s로 3배정도 증가함을 보였다. 온도가 증가함에 따라 발생량과 발생속도는 증가함을 보였다.

3. 결론

촉매 PtRu/LiCoO₂ 이용한 수소발생 장치를 설계하기 위해 여러 가지 수소 발생 특성 연구를 하였다. NaOH 농도가 낮은 경우 pH가 낮아지게 되어 NaBH₄의 자발적인 분해 반응을 촉진시켜 수소 저장능력을 저하시키는 것으로 나타났다. 반응기의 온도가 상승함에 따라 촉매 활성이 높아지게 되므로 수소발생량이 증가하였다. 촉매 사용량은 일반적으로 증가할수록 수소발생이 증가하나 본 연구에서는 지지체의 크기에 따라서 영향을 받음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] A. L. Dicks, J. power source. **61**, 113 (1996)
- [2] Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, N.Morigaza, S. Suda, J. Alloys compd. **356-357**, 469 (2003)
- [3] S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. M. Janjua, J. power source. **85**, 186 (2000)
- [4] P. Krishnan, T.-H. Yang. W.-Y. Lee, C.-S. Kim J. Power source. article in press.

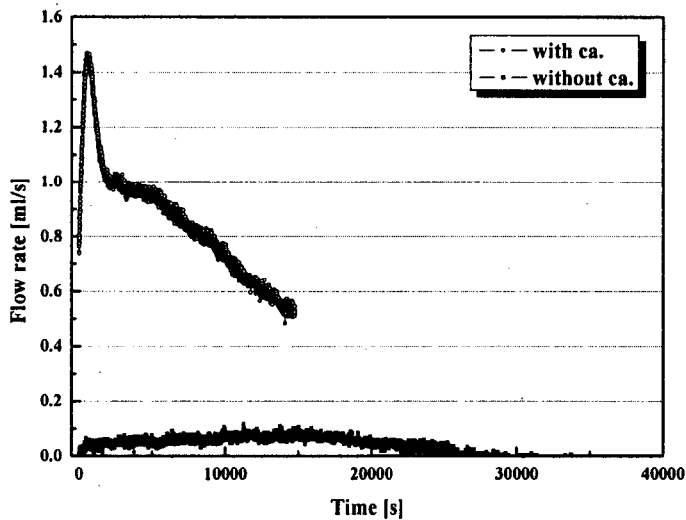


Fig. 1. Hydrogen flow rate as a function of time over existence and nonexistence of catalyst.

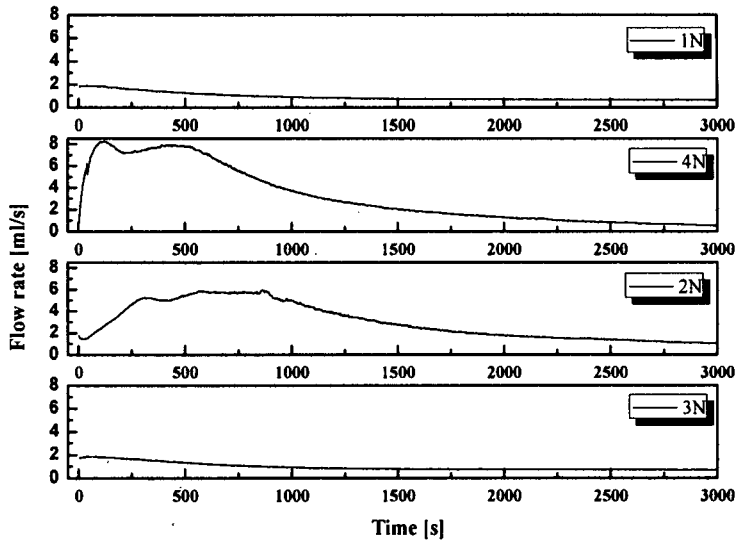


Fig. 2. The hydrogen generation rate at 25°C as a function of time on steam.

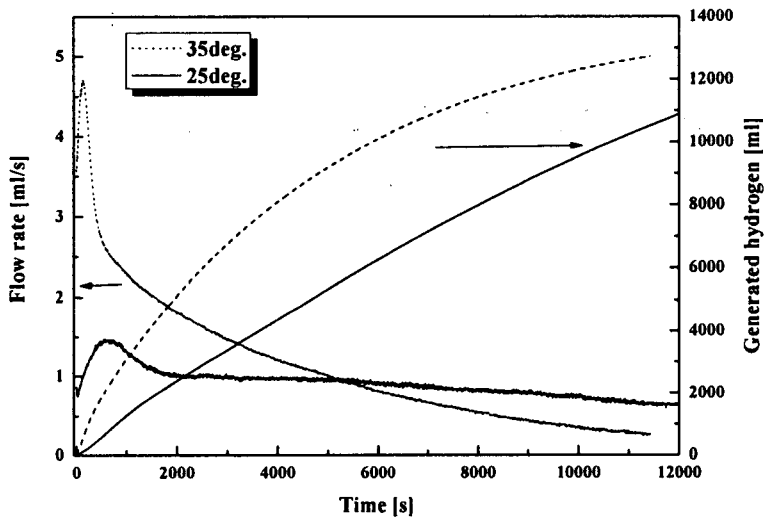


Fig. 3 Effect of the temperature on the hydrogen rate and accumulated hydrogen volume from N₂ catalyst.