

NaBH₄를 이용한 수소발생반응의 촉매에 관한 연구

정성옥*, 조은애**, 오인환**, 홍성안**, 김성현*, 서용교***

*고려대학교 화공생명공학과, **한국과학기술연구원 연료전지연구센터, ***삼성종합기술원

A Study on the Catalysts for Hydrogen Generation Reaction Using NaBH₄ Solution

SeoungUk Jeong*, EunAe Cho**, In-Hwan Oh**, Sunn-Ahn Hong**, Sung-Hyun Kim*,
Yong Gyo Seo***

*Dept. of Chemical and Biological Engineering, Korea University

**Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology

***Samsung Advanced Institute of Technology

ABSTRACT

Hydrogen generation system using aqueous NaBH₄ solution was developed for feeding small polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). Ru was selected as a catalyst with its high activity for the hydrogen generation reaction. Hydrogen generation rate was measured with changing the solution temperature, amount of catalyst loading, NaBH₄ concentration, and NaOH (a base-stabilizer) concentration. A passive air-breathing 2 W PEMFC stack was operated on hydrogen generated using 20 wt% NaNH₄ + 5 wt% NaOH solution and Ru catalyst.

주요기술용어 : NaBH₄, Ru, Hydrogen(수소), Catalyst(촉매), PEMFC(고분자전해질 연료전지)

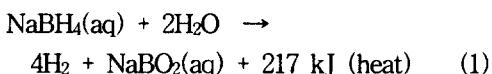
1. 서 론

휴대전화, PDA, 노트북 등 휴대용 전자장비의 기능이 다양해짐에 따라 현재 사용되고 있는 이 차전지보다 에너지 밀도가 높은 새로운 휴대용 전원의 개발이 요구되고 있다. 이에 따라 연료전지가 이차 전지를 대체할 전원으로 주목받고 있는데, 그 중에서도 작동온도가 낮은 직접메탄올 연료전지 (direct methanol fuel cell, DMFC) 와

고분자 전해질 연료전지 (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC) 가 휴대용 전원으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다. 직접메탄올 연료전지는 액체 연료를 사용하므로 연료의 저장 및 휴대가 용이하고 단위 부피당 에너지 밀도가 높은 장점을 갖는다. 그러나 전해질 막을 통과하는 메탄올 투과현상과 메탄올 산화반응이 느려 성능이 낮은 단점이 있다. 반면, 수소를 연료로 사용하는 고분자 전해질 연료전지는 직접 메탄올

연료전지에 비해 출력 밀도는 월등히 높지만, 연료인 수소를 저장하고 휴대해야 하는 문제점이 있다. 현재 수소를 저장하는 방법으로는 고압 수소가스로 저장하는 방법, 액체 수소로 저장하는 방법, 금속 수소 저장 방법, 화석연료의 개질 방법 등이 있으나, 수소 저장 부피, 무게, 안전성 등으로 인하여 휴대용 연료 전지에 적용하기는 어려운 설정이다. 따라서 고분자 전해질 연료전지를 휴대용 전원으로 사용하기 위해서는 휴대하기에 적합한 수소 저장 기술의 개발이 요구되고 있다.

기존의 수소 저장 방식을 대체할 방법 중 하나가 NaBH₄ 수용액을 이용한 수소 저장이다. NaBH₄ 수용액을 이용한 수소 발생 반응은 다음과 같다¹⁾.



이 반응은 산성이나 중성 용액 조건에서는 자발적으로 일어나지만, 강 염기성 조건 ($\text{pH} > 13$)에서는 매우 안정해 촉매와 접촉했을 때만 반응이 진행되어, 수소 발생 속도를 조절할 수 있다²⁾. 또한 에너지 저장 밀도가 높고, 반응물과 생성물이 비가연성이며, 대기 중에서 안정하고, 환경에 무해하고, 반응물의 재순환이 가능하며, 상온에서도 수소 발생이 가능하여 수소 저장 방법으로서 많은 장점을 가지고 있다³⁾. 수용액으로부터 수소가 발생하므로 수소 기체의 흐름 속에 수증기가 포함되어 별도의 가습 없이도 연료전지에 구동에 필요한 수분 공급이 가능하다.

휴대용 수소 발생 장치로서 여러 가지 장점을 가짐에도 불구하고 NaBH₄를 이용한 수소발생에 관련된 연구는 많이 수행되지 않고 있다. 본 연구에서는 NaBH₄ 수용액으로부터 수소를 발생시키는 반응에 적합한 촉매를 선정하고, 용액 조건에 따른 수소 발생 속도를 조사하였다. 이를 토대로 NaBH₄ 수용액으로부터 발생시킨 수소로 2 W 급 고분자 전해질 연료전지를 구동하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매제조

수소 발생 반응에 대한 촉매로 Ru, Pt, Co, Ni을 선정하여^{4~7)}, 분말형 또는 이온교환 수지에 함침하여 제조하였다. 분말형 촉매는 금속염을 녹인 용액을 NaBH₄ 용액으로 환원하여 건조·세척 과정을 통하여 제조하였다. Pt 와 Ru 는 금속염을 환원시켜 이온교환수지에 함침하여 제조하였다. 먼저 이온교환 수지인 IRA-400 (Rohm and Haas, Philadelphia, PA, Chloride form) 을 초순수를 사용하여 세척한 다음 건조시켰다. IRA-400은 15 ~ 60 mesh의 크기를 가지고 있으며 비표면적은 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. Ru 촉매의 경우에는 RuCl₃를 물에 완전히 녹인 후 RuCl₃ 1 몰당 염산 6 몰을 첨가하여 RuCl₃ 를 [RuCl₆]³⁻로 전환시켰다. 이 용액을 세척 건조한 IRA-400 이온 교환 수지와 혼합하여 상온에서 24시간 동안 유지시킨 후 필터로 여과시켜 60 °C에서 건조시켰다. 위에서 얻어진 IRA-400에 함침된 [RuCl₆]³⁻를 NaOH 와 NaBH₄를 각각 10 wt%, 20 wt% 를 포함한 용액에 침지해 Ru 금속 상태로 환원시키고 건조하였다. 촉매에 남아 있는 NaOH와 NaBH₄를 제거하기 위하여 다시 세척 후 건조하였다. Pt 촉매의 경우 금속염으로 RuCl₃ 대신 H₂PtCl₆를 사용하여 Ru 촉매 와 같은 과정으로 제조하였다.

2.2 수소발생실험

수소 발생 실험은 내부의 온도와 압력을 측정 할 수 있는 지름 3.5 cm, 높이 12 cm의 반옹기에 NaBH₄ 용액과 촉매를 넣고, 수소의 발생량을 MFM (mass flow meter) 로 측정하였다. IRA-400 에 함침한 촉매는 철망을 이용해 용액 내에 고정하였다. 반응기를 항온조에 위치시켜 용액 온도가 일정하게 유지되도록 하였다. NaBH₄ 용액에 NaOH 를 혼합하여 용액을 안정화시켰다. 촉매의 종류, 촉매 사용량, 용액 온도, NaBH₄ 농도, NaOH 농도를 변화시키면서 수소발생속도를

측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 촉매종류의 영향

NaBH_4 를 이용한 수소 발생기에 적합한 촉매를 선정하기 위하여 분말형 Ru, Co, Ni 촉매와 IRA-400에 함침한 Ru과 Pt 촉매의 활성을 측정하였다. 수소발생 속도를 측정하기 전에 IRA-400 이온교환수지에 함침시킨 Ru과 Pt 촉매의 결합상태를 확인하기 위하여 FT-IR을 수행하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 촉매 함침 전후 IRA-400의 FT-IR 곡선의 변화가 전혀 나타나지 않았는데, 이는 Ru과 Pt가 완전히 금속 형태로 전환되어, IRA-400과 화학적인 결합이 아닌 물리적인 결합을 이루면서 함침되어 있다는 것을 의미한다. ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, 138 Ultrace, Jobin Yvon) 분석 결과, IRA-400에 함침된 Ru과 Pt 양은 각각 8.1 wt%와 7.1 wt%로 나타났다.

수소발생 용액으로는 20 wt% NaBH_4 + 5 wt% NaOH 수용액을 사용하였으며, 반응기의 온

도는 20 °C, 촉매의 양은 0.25 g으로 하였다. Fig. 2는 분말형 촉매를 사용했을 때 시간에 따른 수소발생 속도를 보여준다. Co와 Ni 촉매의 경우 수소 발생 속도가 각각 400 mL/min · g, 25 mL/min · g로 시간에 따라 거의 일정하게 유지되는 반면, Ru의 경우 2,000 ~ 4,000 mL/min · g 사이에서 변화하였다. 이는 Ru 촉매를 사용한 경우 수소 발생 속도가 빨라 다량의 반응열이 방출되는데, 반응기와 항온조와의 열교환이 반응열의 방출 속도를 따라가지 못해 반응기의 온도가 변화하기 때문이다.

Fig. 3은 IRA-400에 담지한 Ru과 Pt 촉매를 사용하여 수소 발생 속도를 측정한 결과이다. 촉매량은 IRA-400과 담지된 촉매의 질량을 더하여 0.25 g을 사용하였으며, 담지된 촉매량을 기준으로 수소발생 속도를 환산하여 Fig. 3에 도시하였다. Ru 촉매의 경우 초기에 수소 발생 속도가 급격히 증가하다가 400 초 이후 1,198 mL/min · g로 일정하게 유지되어, 분말형으로 사용한 경우보다 다소 낮은 속도를 나타내었는데 이는 IRA-400에 함침된 촉매의 일부는 수용액에 노출되지 못하기 때문이라고 판단된다. Pt 촉매를 사용한 경우 758 mL/min · g의 수소 발생 속도를 나타내

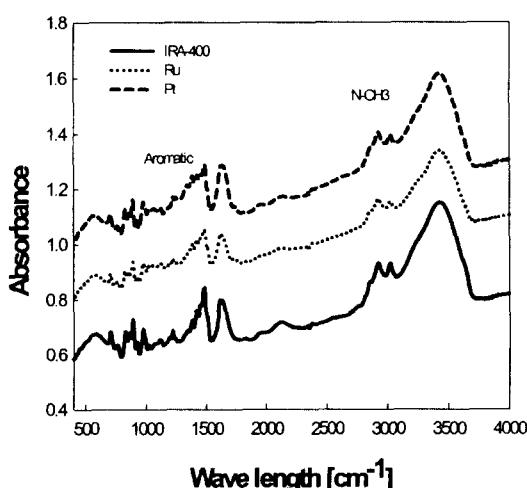


Fig. 1. FT-IR spectra for IRA-400, Ru on IRA-400, and Pt on IRA-400.

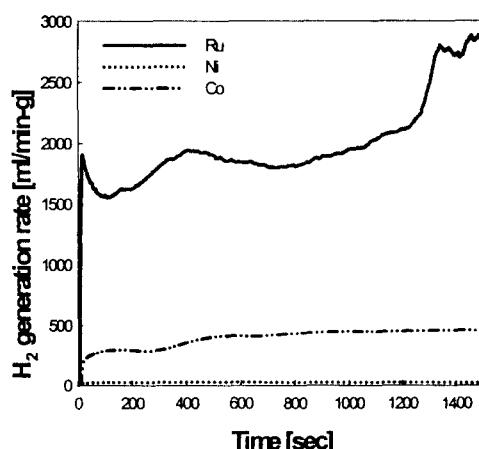


Fig. 2. Hydrogen generation rate from 20 wt% NaBH_4 + 5wt% NaOH solution at 20°C using Ru, Co and Ni powder catalyst.

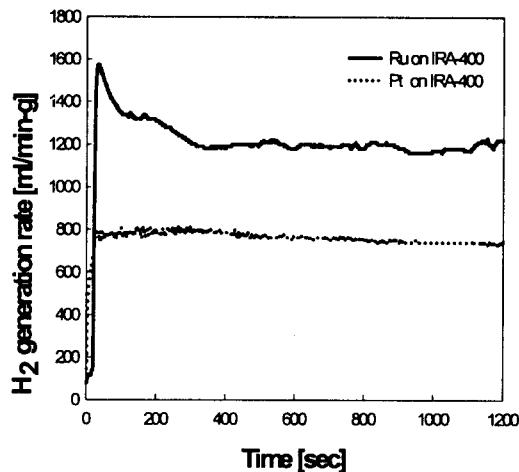


Fig. 3 Hydrogen generation rate from 20 wt% NaBH₄ + 5 wt% NaOH solution at 20°C using Ru and Pt catalyst supported on IRA-400.

었다.

Fig. 2 와 3 의 결과는 NaBH₄ 수용액으로부터 수소를 발생시키는 반응의 촉매로서 Ru 이 가장 활성이 높으며 고효율 촉매 사용이 요구되는 휴대용 수소발생장치의 촉매로 가장 적합함을 보여 준다. 분말형 Ru 촉매를 사용하는 경우 반응기 온도조절이 어려워, 본 연구에서는 IRA-400 이온교환수지에 함침시킨 Ru 촉매를 사용하여 반응기 온도와 촉매 사용량, 용액의 조성이 수소발생 속도에 미치는 영향을 조사하였다.

3.2 반응온도의 영향

반응온도에 따른 수소발생 속도의 변화를 조사하기 위하여 IRA-400 에 함침한 Ru 촉매 0.25 g 과 10, 20, 30 °C 의 20 wt% NaBH₄ + 5 wt% NaOH 수용액으로부터 발생된 수소의 양을 시간에 따라 측정하여 Fig. 4에 나타냈다. 수소발생량이 시간에 따라 직선적으로 증가하여, 반응 속도가 반응 시간에 무관하게 일정한 0 차 반응임을 알 수 있다. 용액 온도가 10, 20, 30 °C 로 높아짐에 따라 기울기로부터 계산한 수소발생속도가 12,

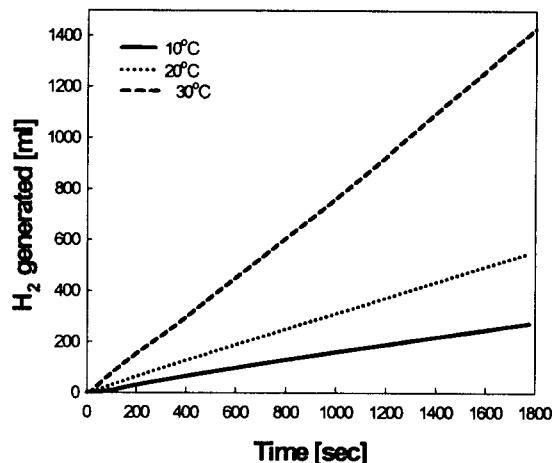


Fig. 4 Effects of temperature on hydrogen generation profiles from 20wt% NaBH₄ + 5wt% NaOH solution using Ru catalyst supported on IRA-400. Weight of Ru/IRA-400 was 0.25 g.

24, 62 mL/min 로 높아졌다. 0 차 반응인 수소 발생 반응에 대한 반응 속도식은 다음과 같다.

$$r_{H_2} = k_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

여기에서 r_{H_2} 는 수소발생 속도, k_0 는 반응속

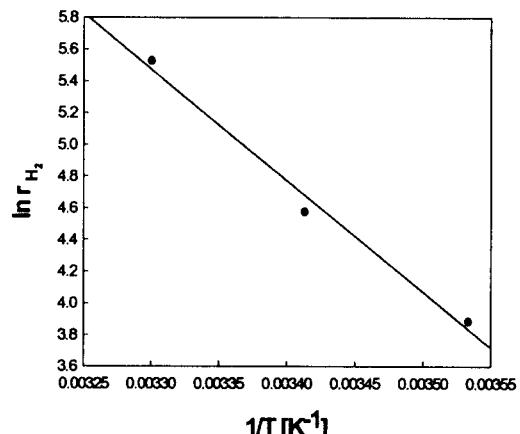


Fig. 5. $\ln r_{H_2}$ vs. $1/T$ plot obtained from the data shown in Fig. 4.

도 상수, E 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 반응온도이다. 식 (2)로부터 $\ln r_{H_2}$ 와 $1/T$ 관계를 도시하면 기울기와 절편으로부터 k_0 와 E 를 구할 수 있다. Fig. 4의 결과를 $\ln r_{H_2}$ 와 $1/T$ 관계로 Fig. 5에 나타냈다. 이로부터 계산한 k_0 와 E 는 각각 $k_0 = 2.7 \times 10^{12}$ 와 $E = 58.3 \text{ kJ/mol}$ 로 다른 연구자들의 결과와 유사하였다^{1~3)}.

3.3 촉매양의 영향

0 차 반응의 경우 반응 속도는 촉매양에 비례하여 증가한다. 이를 검증하기 위하여 20 wt% $\text{NaBH}_4 + 5 \text{ wt\% NaOH}$ 용액에 촉매양을 0.15, 0.25, 0.35 g 으로 변화시키면서 수소발생량을 측정하였다. 용액의 온도는 20 °C 로 유지하였다. Fig. 6 에 그 결과를 도시하였는데, 촉매양이 증가함에 따라 반응속도가 13, 24, 37 mL/min 으로 증가하였다.

3.4 NaBH_4 농도의 영향

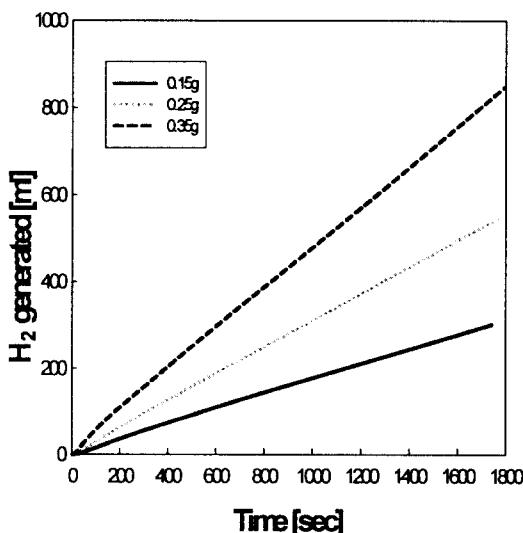


Fig. 6. Effects of catalyst amount on hydrogen generation profiles from 20 wt% $\text{NaBH}_4 + 5 \text{ wt\% NaOH}$ solution at 20 °C using Ru catalyst supported on IRA-400.

수소발생 반응기에 사용하기에 적합한 용액의 농도를 조사하기 위해 NaBH_4 농도를 10 ~ 25 wt% 로 변화시키면서 수소발생량을 측정하여 Fig. 7 에 나타내었다. NaOH 농도는 5 %, 촉매량은 0.25 g, 반응기의 온도는 20 °C 로 하였다. NaBH_4 농도를 10, 15, 20, 25 wt% 로 증가시킴에 따라 수소의 발생속도는 44, 37, 24, 23 mL/min 으로 감소하였다. NaBH_4 의 농도가 증가할수록 수소의 발생 속도가 감소하는 것은 NaBH_4 의 농도가 증가함에 따라 용액의 점도가 증가하여 물질 전달이 어려워지기 때문이다. NaBH_4 용액은 촉매 표면에 전달되어 촉매 표면에서 수소 발생 반응이 진행되는데, 촉매 표면으로의 NaBH_4 의 전달이 느리거나 생성물인 H_2 가 촉매 표면에서 빨리 제거되지 않으면 유한한 촉매 표면에서의 반응속도는 느려진다. 20 wt % 이상에서는 수소 발생 속도가 거의 비슷한데, 이는 NaBH_4 의 농도가 20 wt% 이상에서는 물질 전달의 영향이 점차 줄어들어 수소 발생 반응 속도에 크게 영향을 미치지 않기 때문이라고 사료된다.

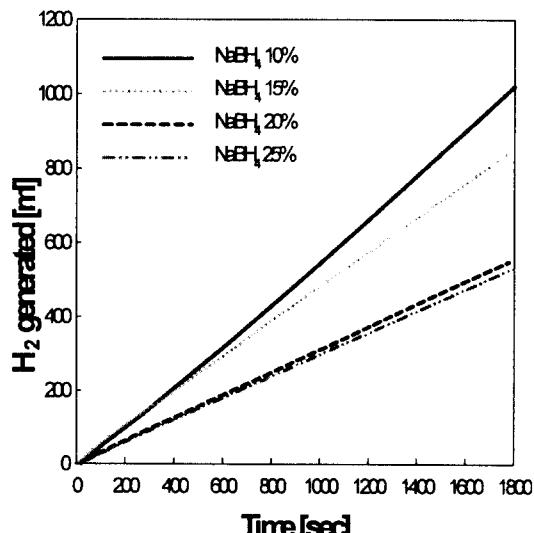


Fig. 7. Effects of NaBH_4 concentration on hydrogen generation profiles from x wt% $\text{NaBH}_4 + 5 \text{ wt\% NaOH}$ solution at 20°C using Ru catalyst supported on IRA-400. Ru/IRA-400 Weight=0.25g

3.5 NaOH 농도의 영향

NaBH₄ 용액은 산성이나 중성 상태일 때 촉매 없이도 자발적으로 분해되어 수소를 발생시킨다. 따라서 수소 발생 속도를 조절하여 연료전지에 공급하기 위해서는, NaBH₄ 용액이 자가 분해되지 않도록 염기성 상태로 유지하면서 촉매 하에서 반응을 시켜야 한다. 본 실험에서는 안정화 물질로 NaOH를 선정하여, 20 °C 의 20 wt% NaBH₄ 용액에 NaOH 를 1 ~ 10 wt% 첨가시키면서 수소 발생량을 측정하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8 은 NaOH 의 농도가 높아질수록 수소 발생 속도가 감소하였음을 보여준다. 이는 NaBH₄ 가 분해되어 그 양이 반응 초기량의 1/2 로 줄어들 때까지 걸리는 시간 ($t_{1/2}$) 과 pH 와의 관계를 나타내는 식 (3)에서도 확인할 수 있다³⁾.

$$\log t_{1/2} = pH - (0.034T - 1.92) \quad (3)$$

pH가 낮아질수록 NaBH₄ 의 분해에 걸리는 시

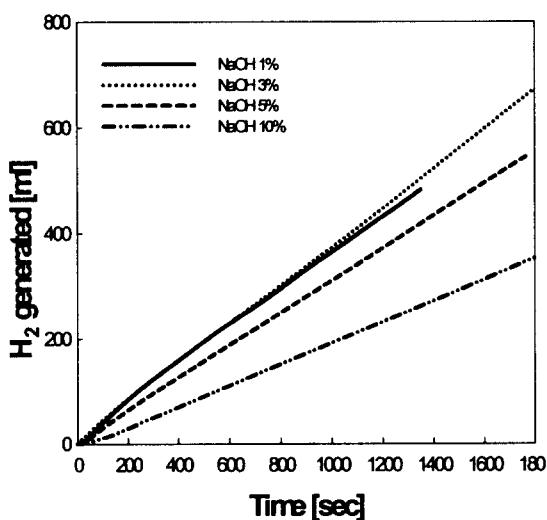


Fig. 8. Effects of NaBH₄ concentration on hydrogen generation profiles from 20 wt% NaBH₄ + x wt% NaOH solution at 20 °C using Ru catalyst supported on IRA-400. Weight of Ru/IRA-400 was 0.25 g.

간은 지수 함수적으로 감소한다. 즉, pH 가 낮아질수록 (NaOH 농도가 높아질수록) 수소 발생 속도가 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 pH 가 높아지면, 즉 용액 내 OH⁻ 이온의 양이 많아지면 NaBH₄ 가 분해되어 생성된 H⁺ 이온이 OH⁻ 이온과 다시 반응하여 H₂O 로 전환되기 때문이다.

3.6 수소 발생 효율

식 (1) 에서와 같이 NaBH₄ 가 분해되어 수소가 발생하면 217 kJ 의 열이 방출되므로 휴대용 수소 발생 장치에서는 반응기의 온도를 일정하게 유지하는 것이 어렵다. 실제 휴대용 수소발생기에 적용한 경우 수소 발생 반응 속도를 측정하기 위해 항온조를 이용하지 않고 상온에서 수소를 발생시키는 실험을 수행하였다. 5 wt% 의 NaOH를 첨가한 10, 20, 30 wt% NaBH₄의 용액 10 g 으로부터 수소 발생량을 측정하여 Fig. 9 에 나타내었다. 온도를 일정하게 유지하면서 수소발생량을 측정한 경우 (Fig. 4 ~ 7) 일정한 속도로 수소가 발생되어 시간에 따라 수소발생량이 직선적으로 증가

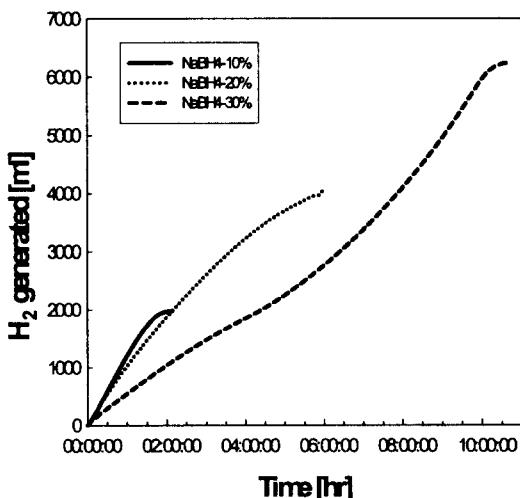


Fig. 9. Hydrogen generation profiles from 10 g of x wt% NaBH₄ ($x=10, 20, 30$) + 5 wt% NaOH solution at room temperature using Ru catalyst supported on IRA-400. Weight of Ru/IRA-400 was 0.25g.

Table 1. Theoretically calculated and experimentally measured hydrogen generation, conversion rate, and average hydrogen generation rate obtained from the data shown in Fig. 9

NaBH ₄ 농도 (wt%)	이론량 (L)	실제량 (L)	전환율 (%)	평균 수소발생속도 (mL/min)
10	2.593	1.978	76.28	20
20	5.195	4.051	77.98	14
30	7.778	6.243	80.03	12

하였으나, 상온 조건에서 실험한 경우 수소 발생 속도가 시간에 따라 변화하였다. 이는 반응열로 인해 용액의 온도가 변화하여 반응 속도에 영향을 미쳤기 때문이다. 10, 20, 30 wt% NaBH₄의 용액 10 g 으로부터 얻을 수 있는 이론적인 수소 발생량과 실제 수소 발생량, 전환율, 그리고 평균 수소 발생 속도를 Table 1 에 나타내었다.

NaBH₄의 농도가 높아질수록 수소 발생 속도는 낮아지고 전환율은 증가하였다. 2 W 급 고분자전해질 연료전지를 구동하기 위해서는 24 mL/min 의 수소가 필요한데, 30 wt% 의 NaBH₄ 용액 10 g 을 사용할 경우 약 4 시간 동안 수소 공급이 가능한 것으로 계산되었다.

3.7 소형 연료 전지의 연계 운전

NaBH₄로부터 발생시킨 수소로 2 W 급 소형 연료전지를 작동하고 이를 이용하여 휴대 전화를 구동하였다 (Fig. 10). NaBH₄에서 발생되는 수소는 수용액에서 발생되므로 발생된 수소 기체 내에는 수증기가 포함되어 이동하므로, 연료전지에 필요한 가습조건을 어느 정도 만족시킬 수 있다. IRA-400에 함침된 Ru 촉매를 20 °C 20 wt% NaBH₄ + 5 wt% NaOH 수용액에 넣어 상온에서 수소를 발생시켰다. 촉매량을 조절하여 수소의 발생량을 2 W 급 연료전지 운전에 필요한 24 mL/min 정도가 되도록 하였다. 소형 연료전지는 음극과 양극에 Pt를 각각 0.4 mg/cm², 0.7 mg/cm²를 사용하고 전해질로는 Nafion 112를 사

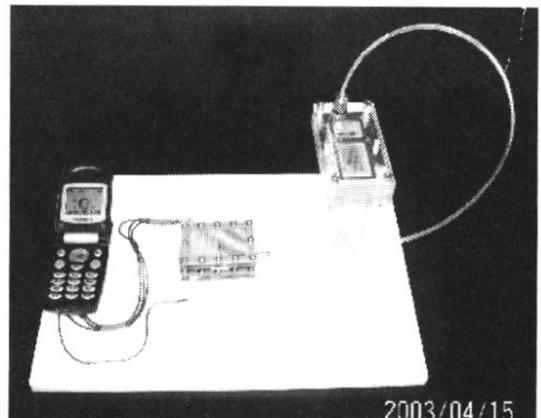


Fig. 10. A cellular phone powered by a 2 W PEMFC stack operated on hydrogen generated from 20 wt% NaBH₄ + 5 % NaOH solution at room temperature using Ru catalyst supported on IRA-400.

용하였다. 활성화 면적은 3.6 cm² 으로 8 개의 셀을 모노폴라 형태로 연결하였으며 스택 전체 크기는 40 × 60 × 7 mm³ 였다. 양극은 대기 중에 노출시킨 상태로 자기 흡입형으로 상온에서 운전하였으며, 연료로는 NaBH₄ 를 이용하여 발생된 수소를 공급하였다. 전지의 성능은 4 V 에서 500 mA/cm² 를 나타내었다⁸⁾. 본 연구 결과는 액체 상태의 NaBH₄ 를 이용하여 수소를 발생시키고 이를 소형 고분자 전해질 연료전지에 공급함으로써 휴대용 전원으로 적용이 가능함을 보여준다.

4. 결 론

분말형 또는 IRA-400에 함침된 금속 상태의 Ru, Pt, Co, Ni 촉매를 이용해 NaBH₄ 용액으로부터 발생하는 수소량을 측정한 결과, Ru 촉매가 가장 우수한 활성을 나타내었다. IRA-400에 함침한 Ru 촉매와 NaOH 용액으로 안정화시킨 NaBH₄ 용액으로부터의 수소발생은 반응이 진행되어도 반응속도가 일정하게 유지되는 0 차 반응으로서, 촉매의 양을 조절하여 수소발생량을 조절할 수 있었다. 온도에 따라 수소발생 속도를 측정하여 계산한 활성화 에너지는 58.3 kJ/mol 이었다.

NaBH₄ 용액의 농도가 증가함에 따라 용액의 점도가 높아져 물질이동저항이 증가해 수소발생속도는 감소하였으며, 안정화 첨가제인 NaOH 농도가 증가함에 따라 생성된 H⁺ 이온이 OH⁻ 이온과 다시 반응하여 수소 발생 속도가 감소하였다. 상온 조건에서는 반응열로 인해 수소발생속도가 일정하게 유지되지 않았으며, 이론적인 수소발생량의 약 80 % 정도가 생성되었다. IRA-400에 함침한 Ru 촉매와 20 wt% NaBH₄ + 5 wt% NaOH 으로부터 발생시킨 수소로 2 W 급 소형 고분자 전해질 연료전지를 성공적으로 운전하고, 이를 이용해 휴대 전화를 구동하였다.

참 고 문 현

- 1) H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt, J.R. Gilbreath, H.R. Hockstra, and E.K. Hyde : J. Am. Chem. Soc., 75(1953) 215.
- 2) 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.
- 3) S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua, N.C. Spencer, M.T. Kelly, P.J. Petillo, and M. Binder : Int. J. Hydrog. Energy, 25(2000) 969.
 - 4) H.C. Brown and C.A. Brown : J. Am. Chem. Soc., 84(1962) 1493.
 - 5) C.M. Kaufman and B. Sen : J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1985) 307
 - 6) A. Leby, J.B. Brown, and C.J. Lyons : Ind. Eng. Chem., 52(1960) 211.
 - 7) Y. Kojima, K. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai, and H. Hayashi : Int. J. Hydrog. Energy, 27(2002) 1029.
 - 8) I. -H. Oh, S. K. Park, E. A. Cho, H. Y. Ha, and S. -A. Hong, 1st International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, 2003.