

한국에너지공학회(2004년도)  
춘계 학술발표회 논문집 P119-124

## 알칼리 붕소 수소화물 용액에서 수소발생을 위한 촉매에 관한 연구

정성욱, 조은애\*, 오인환\*, 김성현, 남석우\*  
고려대학교, 한국과학기술연구원\*

### A Study of Catalysts for Hydrogen Generation from Alkali Borohydride Solution

SeongUk Jeong, EunAe Cho\*, In-Hwan Oh\*, Sung-Hyun Kim, Suk-Woo Nam\*  
Korea University, Korea Institute of Science and Technology\*

#### 요 약

최근 소형 다기능, 고기능 전자장비의 개발로 인하여 고밀도 전원이 필요성이 대두되고 있다. 연료전지는 높은 전력 밀도를 가짐으로 인하여 소형 전원 장비에 가능성을 가지는 것으로 여겨지고 있다. 연료전지 중 특히 고분자 전해질 연료전지는 높은 전력밀도와 낮은 작동온도 등으로 인하여 이차전지의 자리를 대체할 수 있을 것으로 보여지지만 현재까지 연료공급장치의 문제로 인하여 실용화 되지 못하고 있다. 본 연구에서는 여러 가지 수소저장 물질 중에서 알칼리 붕소 수소화물을 이용하여 연료전지에 수소를 공급하고자 하며, 수소발생에 사용되는 촉매에 대한 연구를 진행하였다.

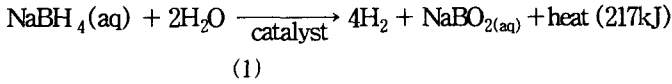
알칼리 붕소 수소화물의 수소발생 반응에 사용되는 촉매로는 Pt, Ru, Co, Ni 등이 사용될 수 있다. 이 중에서 가장 수소발생 능력이 높은 촉매는 Ru이며, 비귀금속 촉매 중에는 Co가 높은 활성을 나타내었다. 본 연구에서는 Ru 촉매와 Co 촉매의 특성을 비교하였으며 연료전지에 수소를 공급할 수 있는 가능성을 확인하였다. Ru와 Co 촉매의 공통적인 특징은 알칼리 붕소화물인  $\text{NaBH}_4$ 의 농도가 높아질수록, 온도가 높아질수록 수소의 발생속도를 높이는 현상을 보였다. 또한 안정화제인 NaOH에 대하여, Ru의 경우는 농도가 높아질수록 수소발생 속도가 낮아졌으며, Co는 그 반대의 결과를 보였다.  $\text{NaBH}_4$ 의 분해 반응으로 발생된 수소를 연료전지에 공급하여 2W급의 휴대용 연료전지를 구동할 수 있었다. 이로써 알칼리 붕소수소화물로부터 발생된 수소를 이용하여 안정적으로 연료전지를 구동할 수 있는 가능성을 확인하였다.

#### 1. 서 론

고전원을 필요로 하는 휴대용 전자 장비들의 증가로 인하여 연료전지가 이차전지를 대체할 수 있는 대안으로 관심이 집중되고 있다. 특히, 연료전지 중 휴대용 연료전지로는 직접 메탄올 연료전지 (Direct methanol fuel cell, DMFC)에 가장 관심이 집중되고 있다. 그러나 메탄올의 전해질을 통한 투과, 낮은 반응속도 등으로 인한 낮은 효율로 인하여 현재까지 상용화가 이루어지지 못하고 있는 실정이다. 따라서 연료를 수소로 사용하는 연료전지 (PEMFC)를 소형화하여 휴대용 연료전지로 사용하는 방법을 대안으로 제시하고 있다.

PEMFC를 소형 연료전지에 접목하기 위해서는 수소의 공급에 대한 문제점을 반드시 해결해야만 한다. 수소를 저장하는 방법으로는 고압 또는 액체 수소로 저장하는 방법과 수소 흡착 금속을 사용하는 방법 그리고 활성탄이나 탄소 나노 튜브 등에 저장하는 방법이 있다. 하지만 이러한 방법들은 낮은 중량, 부피 수소저장 밀도로 인하여 휴대용 수소 저장체로 부적합하다. 본 연구에서는 붕소 수소화물을 수소 저장 물질로 선택하였다. 수소 저장 물질 중

NaBH<sub>4</sub>는 대기중에서 매우 안정적이며, 수소 발생속도를 쉽게 조절할 수가 있고, 생성물을 다시 재생가능하며, 높은 수소저장 효율 등의 장점을 가지고 있다. 알칼리 상태에서 안정화된 NaBH<sub>4</sub>는 가수분해 되어 NaBO<sub>2</sub>와 4개의 수소 분자를 만든다[2-4].



NaBH<sub>4</sub>는 pH7 정도에서는 자가 분해 반응에 의해 수소를 발생 시키므로 안정제인 알칼리 물질을 넣어서 안정화 시켜야만 한다. 이렇게 안정화된 알칼리 NaBH<sub>4</sub>를 촉매를 사용하여 수소를 방출을 조절할 수 있게 된다. 현재까지 알칼리 붕소 수소화물에 대한 연구와 촉매에 대한 연구 등이 많은 부분이 이루어지지 않았으며 휴대용 연료전지 응용에 사용되어지지 않고 있다. 수소방출용 촉매와 여기서 방출된 수소를 소형 연료전지에 이용한 연구를 통하여 NaBH<sub>4</sub>의 수소저장 가능성을 확인하였다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1. 촉매 제조

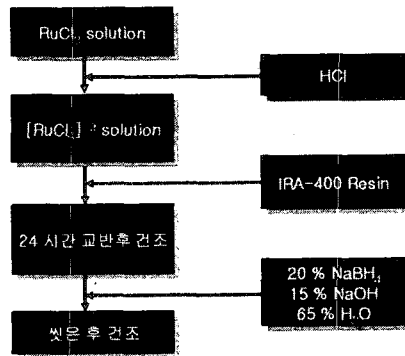


Fig. 1. Fabrication procedure of Ru catalyst supported on IRA-400.

촉매 선정을 위해 귀금속 계열 Pt, Ru 과 비귀금속 계열 Fe, Cu, Mn, Ni, Co 를 금속염을 환원시켜 제조하여, 이온교환수지에 담지하거나 침전법을 이용하여 제조한 촉매 분말 형태로 사용하였다. 촉매 종류는 이전 연구결과를 바탕으로 선정하였다[2-5].

담지촉매는 이온교환수지 내에 이온 형태로 촉매를 함침시킨 후 환원시켜 사용하였다. Fig. 1에 담지촉매 제조과정을 나타내었다. 먼저 이온교환 수지인 IRA-400 (Rohm and Haas, Philadelphia, PA, Chloride form)을 초순수를 사용하여 세척한 다음 건조 시켰다. IRA-400 의 크기는 15~60 mesh 이며 비표면적은 ~30 m<sup>2</sup>/g 이다. Ru 촉매의 경우에는 RuCl<sub>3</sub> 를 물에 완전히 녹인 후 RuCl<sub>3</sub> 1 몰당 염산을 6 몰을 첨가하여 혼합하였다. 염산을 첨가하면 RuCl<sub>3</sub>는 용액상에서 [RuCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>으로 전환된다. 이 용액에 준비한 IRA-400 이온 교환 수지를 침지하고 상온에서 24 시간 동안 유지시켰다. [RuCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>가 함침된 IRA-400 을 필터로 걸러 60 °C 에서 건조시킨 후 20 wt% NaBH<sub>4</sub> +10 wt% NaOH 수용액에 침지시켜 [RuCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>를 Ru 금속 형태로 환원시켰다. Ru 이 함침된 IRA-400을 다시 건조하고 촉매에

남아 있는 NaOH와 NaBH<sub>4</sub>를 제거시키기 위하여 다시 세척 후 건조하였다. Pt 촉매의 경우에는 금속염으로 RuCl<sub>3</sub> 대신 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 를 Ru 촉매와 같은 과정으로 제조하였다. 분말 형태의 촉매는 금속염을 환원시켜 제조한 Ru, Co 촉매와 Co, Ni, Fe, Mn, Cu 금속분말을 사용하였다. Ru 과 Co 촉매를 제조하기 위해 먼저 RuCl<sub>3</sub>, 또는 CoCl<sub>2</sub> 를 금속염을 물에 녹이고 NaBH<sub>4</sub> + NaOH 용액을 사용하여 환원시킨 후 건조 세척, 소성하였다. 이때 제조방법이 촉매의 활성에 미치는 영향을 조사하기 위해 용액 내 NaBH<sub>4</sub> 와 NaOH 의 비를 다르게 하였다.

## 2.2. 수소 발생 실험

수소 발생 속도는 내부의 온도와 압력을 측정할 수 있는 지름 3.5 cm, 높이 12 cm의 반응기에 NaBH<sub>4</sub> 용액과 촉매를 넣고, 수소의 발생량을 MFM (mass flow meter) 으로 측정하였다. IRA-400의 경우에는 용액에 부유하기 때문에 용액 내에 철망을 이용하여 고정하였다. 반응기는 항온조 안에 위치하여 반응온도를 원하는 온도로 일정하게 유지하였으며, MFM은 컴퓨터에 연결되어 발생속도와 발생량이 저장되도록 하였다. 항온조 내에서 반응기의 온도가 일정하게 유지되더라도 발열반응이 일어나는 촉매층 내의 온도는 반응기 온도보다 높아질 수 있으므로, 열전쌍을 촉매층에 고정하여 촉매층의 반응온도를 측정하였다. 반응조건이 촉매의 활성에 미치는 영향을 조사하기 위해 촉매의 종류, 촉매의 양, NaBH<sub>4</sub>의 농도, NaOH의 농도, 반응 온도를 변화시키면서 수소발생 속도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

NaBH<sub>4</sub>로부터 수소를 발생시키기 위한 촉매를 선정하기 위하여 Ni, Co의 분말형 촉매와 음이온 교환 수지인 IRA-400에 담지된 촉매 Pt와 Ru에서 수소의 발생 속도를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 음이온 교환 수지에 함침된 Ru와 Pt의 양은 각각 8.1과 7.1 wt%였으며, 수소의 발생 속도를 나타낼때에는 음이온 교환수지의 양까지 포함한 양으로 나타내었다. Fig. 2에서 보여지듯이, 수소 발생 속도는 Ni, 음이온에 함침된 Pt, 음이온에 함침된 Ru, Co의 순으로 높아졌다. Pt와 Ru의 경우에는 음이온의 무게까지 포함한 양으로 촉매 자체의 무게만으로 전환하여 계산할 경우에는 Ru, Pt, Co, Ni 순으로 수소의 발생 속도가 나타나게 된다. 촉매를 선정 시 가장 높은 활성을 나타내는 Ru를 선정하였으며, 촉매의 가격을 고려하여 Co를 선정하였다.

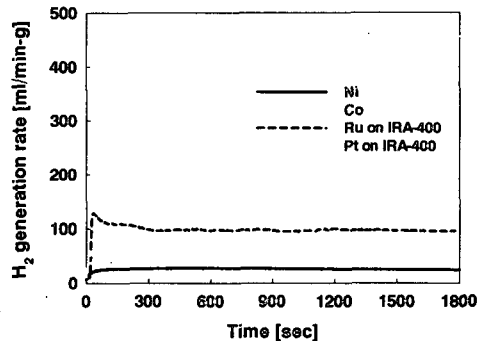


Fig. 2 Hydrogen generation rate from 20 wt% NaBH<sub>4</sub> + 5 wt% NaOH solution at 20 °C with Ni, Co, Ru on IRA 400 and Pt on IRA 400 catalyst.

선택된 촉매에 대해서는 각각이 가장 높은 활성을 나타낼 수 있도록 제조방법을 최적화 하

였다. Ru와 Co 촉매에 대하여 각각의 수소발생 속도를 촉매의 양을 변화 시키면서 측정한 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 이 결과에 의하면 수소의 발생 속도는 촉매의 양에 따라 크게 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었다. 따라서 수소발생 속도를 촉매의 양으로 조절 가능하다.

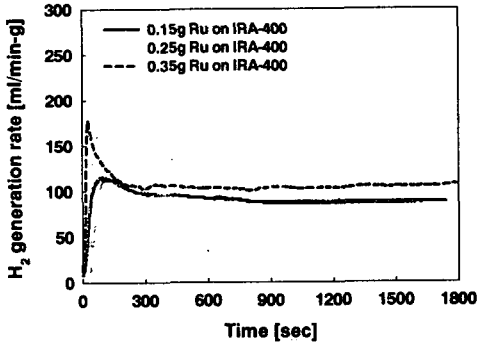


Fig. 3 Hydrogen generation rates from 20 wt% NaBH<sub>4</sub> + 5 wt% NaOH solutions at 20 oC using different weight of Ru on IRA 400 catalyst.

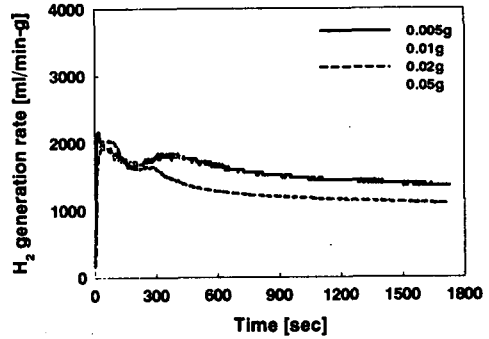


Fig. 4 Hydrogen generation rates from 20 wt% NaBH<sub>4</sub> + 5 wt% NaOH solutions at 20 oC using different weight of Co catalyst.

Fig. 5 와 6에는 각각의 촉매에 대하여 NaBH<sub>4</sub> 농도의 영향을 도시하였다. 수소의 발생 속도는 각각에 대하여 농도가 증가할수록 줄어드는 경향을 나타내었다. 이는 NaBH<sub>4</sub> 농도 증가에 따라 용액내의 점도 변화로 기인한 것으로 사료된다.

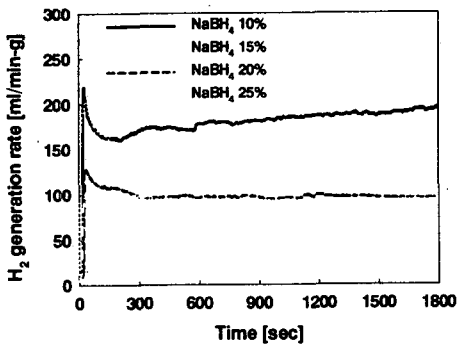


Fig. 5 Effects of NaBH<sub>4</sub> concentration on hydrogen generation rates from various NaBH<sub>4</sub> concentrations + 5 wt% NaOH solutions at 20 °C using Ru on IRA 400 catalyst.

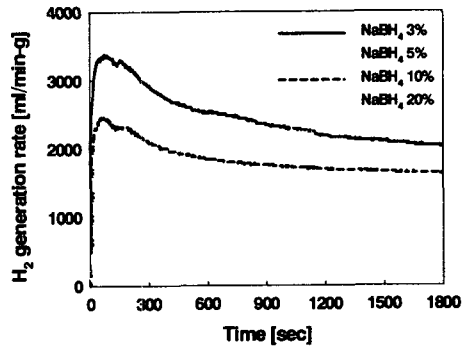


Fig. 6 Effects of NaBH<sub>4</sub> concentration on hydrogen generation rates from various NaBH<sub>4</sub> concentrations + 5 wt% NaOH solutions at 20 °C using Co catalyst.

Fig. 7과 8에는 수소발생속도에 NaOH가 미치는 영향을 나타내었다. 음이온에 함침된 Ru의 경우에는 NaOH의 농도가 증가함에 따라 수소의 발생속도는 감소하였다. 이와는 반대로 Co의 경우에는 수소의 발생속도가 NaOH의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내

었다. 이 결과로부터 NaBH<sub>4</sub>의 수소발생 반응은 Ru와 Co 촉매에서 각각 다른 반응 메카니즘을 가짐을 예상할 수 있다.

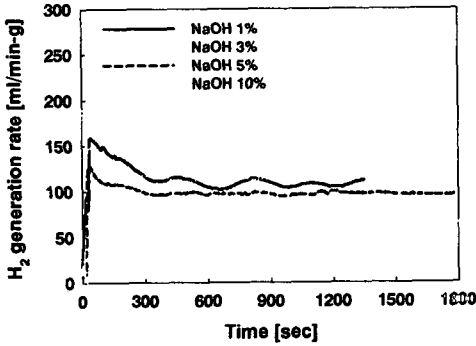


Fig. 7 Effects of NaOH concentration on hydrogen generation rates from various NaOH concentrations + NaBH<sub>4</sub> 20 wt% solutions at 20 °C using Ru on IRA 400.

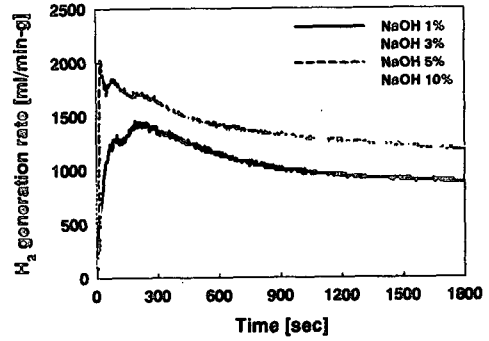


Fig. 8 Effects of NaOH concentrations on hydrogen generation rates from various NaOH concentrations + NaBH<sub>4</sub> 20 wt% solutions at 20 °C using Co catalyst.

일반적인 반응들이 온도가 증가함에 따라 반응속도가 빨라지는 것처럼 수소의 발생 반응 역시 온도가 증가함에 따라 증가 하였다. 이 실험 결과로부터 Ru 촉매에서의 활성화에너지를 구할 수 있었는데 이는 58.3 kJ/mol 이었으며 다른 보고 결과에 비슷한 값을 나타내었다. 이 결과를 Fig. 9와 10에 나타내었다.

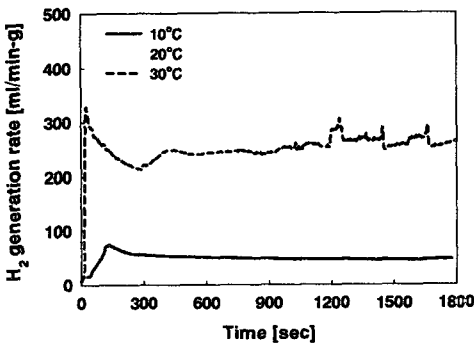


Fig. 9 Effects of reactor temperature on hydrogen generation rates from 20 wt% NaBH<sub>4</sub> + 5 wt% NaOH solutions using Ru on IRA 400 catalyst.

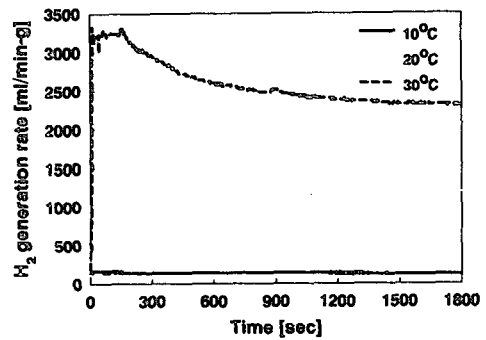


Fig. 10 Effects of reactor temperature on hydrogen generation rates from 20 wt% NaBH<sub>4</sub> + 5 wt% NaOH solutions using Co catalyst.

#### 4. 결론

NaBH<sub>4</sub>로부터 생성된 수소의 소형 연료전지에 공급 가능성을 확인하기 위하여 공기 호흡형 6셀 PEMFC을 제작하였으며 이를 NaBH<sub>4</sub>를 이용한 수소발생기에 연결하여 성능을 평가 하였다[6]. 초기에 OCV(open circuit voltage)는 5.3 V이었으며 1.85W의 성능을 나타내었다. 연료전지의 성능결과를 Fig. 11에 나타내었으며, 연료전지를 구동하는 사진을 Fig. 12에 나

타내었다.  $\text{NaBH}_4$ 로부터 생성된 수소를 이용하여 연료전지를 성공적으로 구동할 수 있었으며 이로써  $\text{NaBH}_4$ 의 소형 연료전지의 수소 공급장치로의 가능성을 확인할 수 있게 하였다.

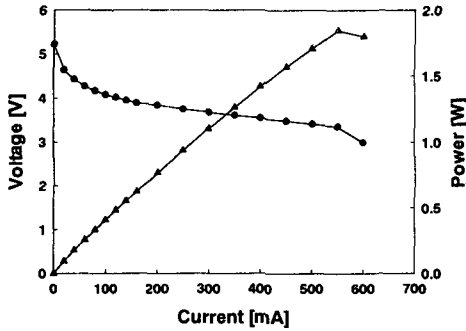


Fig. 11 Performance of the miniaturized passive air breathing PEMFC stack operated on hydrogen at ambient temperature.

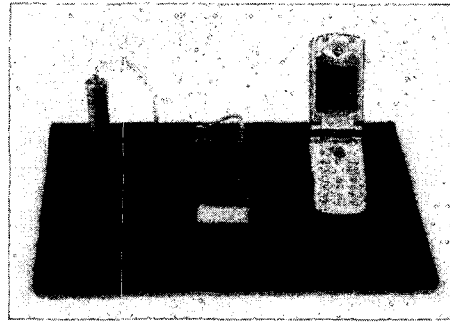


Fig. 12 A cellular phone powered by a miniaturized passive air breathing PEMFC stack operating on hydrogen generated from  $\text{NaBH}_4$  solution.

## 5. 참고문헌

- 1) H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt, J.R. Gilbreath, H.R. Hockstra, and E.K. Hyde : J. Am. Chem. Soc., Vol. 75, 1953, p. 215.
- 2) S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua, M.T. Kelly, P.J. Petillo, and M. Binder : J. power sources, Vol. 85, 2000, p. 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) J.-H. Kim, H. Lee, S.-C. Han, H.-S. Kim, M. -S. Song, J.-Y. Lee, : Int. J. Hydrog. Energy, vol. 29, 2004, p. 263.
- 5) D. Hua, Y. Hanxi, A. Xingping, C. Chuansin : Int. J. Hydrog. Energy, vol. 28, 2003, p. 1095.
- 6) 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.