

# NaBO<sub>2</sub>의 석출 방지를 위한 첨가제가 NaBH<sub>4</sub> 가수분해의 수소발생특성에 미치는 영향

오택현 · 권세진<sup>†</sup>

한국과학기술원 기계항공시스템학부 항공우주공학전공

## Effect of Additives for Prevention of NaBO<sub>2</sub> Precipitation on Hydrogen Generation Properties of NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis

TAEKHYUN OH, SEJIN KWON<sup>†</sup>

Division of Aerospace Engineering, School of Mechanical, Aerospace and Systems Engineering, KAIST  
335 Gwahangno, Yuseong-gu, Daejeon, 305-701, Korea

**Abstract** >> Additives such as glycerol, methanol, acetone, and ethanol were used to prevent NaBO<sub>2</sub> from precipitation, and their effects on hydrogen generation properties of NaBH<sub>4</sub> hydrolysis were investigated. When the concentration of additives was 5 wt%, the additives such as methanol, acetone, and ethanol could not prevent NaBO<sub>2</sub> precipitation. Although glycerol prevented NaBO<sub>2</sub> precipitation, conversion efficiency decreased to 78.0% due to its viscosity. Based on test results, hydrogen generation tests were also performed at various concentration of glycerol and methanol to investigate the concentration effects on hydrogen generation properties. As the concentration of glycerol increased from 1 wt% to 3 wt%, conversion efficiency increased owing to additive effect. When its concentration increased to 5 wt%, conversion efficiency decreased due to its viscosity. As the concentration of methanol increased from 5 wt% to 10 wt%, conversion efficiency increased owing to additive effect. When its concentration increased to 15 wt%, conversion efficiency decreased due to NaB(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> precipitate. Although conversion efficiency decreased about 1% when 3 wt% glycerol was added, NaBO<sub>2</sub> precipitation was prevented. Consequently, addition of 3 wt% glycerol to NaBH<sub>4</sub> solution improves stability of hydrogen generation system.

**Key words** : NaBH<sub>4</sub> hydrolysis(NaBH<sub>4</sub> 가수분해), NaBO<sub>2</sub> precipitation(NaBO<sub>2</sub> 석출), Co-P/Ni foam catalyst(Co-P/Ni foam 촉매), Additive(첨가제)

### Nomenclature

$\eta$  : conversion efficiency, %  
 $\theta$  : Bragg angle of diffraction peak, °  
 $\lambda$  : X-ray wavelength, Å

$B$  : half-width of diffraction peak, rad  
 $m_{\text{catalyst}}$  : mass of Co-P/Ni foam catalyst, g  
 $m_{\text{nickel foam}}$  : mass of Ni foam, g  
 $t$  : particle size, nm

### 1. 서 론

<sup>†</sup>Corresponding author : trumpet@kaist.ac.kr  
[ 접수일 : 2013.1.28 수정일 : 2013.2.25 게재확정일 : 2013.2.28 ]  
Copyright © 2013 KHNES

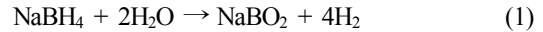
환경과 자원 문제로 인해 연료전지가 많은 관심을 받고 있으며, 이러한 관심 속에서 연료전지를 무인기

의 동력원으로 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1-3)</sup>. 소형 무인기에 널리 사용되고 있는 기존의 이차 전지는 에너지 밀도가 작다는 단점을 지닌다. 이에 반해 연료전지는 효율이 좋고, 소음과 진동이 작은 장점을 지니고 있다. 가동 시간이 짧은 시스템에 연료전지 시스템을 적용하면, 다양한 구성품의 초기 무게로 인해 배터리보다 에너지 밀도가 작다. 따라서 가동 시간이 짧은 시스템은 가격을 고려하여 배터리를 사용하는 것이 좋다. 가동 시간이 증가함에 따라 연료전지 시스템의 에너지는 선형적으로 증가한다. 가동 시간이 증가하면 주로 연료만이 추가되므로 에너지의 증가분 보다 시스템 무게의 증가분이 작아 에너지 밀도가 증가하게 된다. 따라서 연료전지는 장시간 체공을 위한 무인기의 동력원으로 적합하다<sup>2)</sup>.

소형 시스템용 연료전지에는 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)와 양자 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)가 있지만, PEMFC가 소형 무인기에 적합하다. DMFC는 메탄올을 직접 연료로 사용하기 때문에 시스템이 단순하지만, 메탄올 투과 문제로 인해 동력 밀도(30-100mW/cm<sup>2</sup>)가 작고 출력 범위(0-1kW)가 제한적이다. 이에 반해, PEMFC는 높은 동력밀도(300-1,000 mW/cm<sup>2</sup>), 넓은 출력범위(0-1,000kW), 낮은 작동 온도, 단순한 시스템 등의 장점을 지니고 있다<sup>4,5)</sup>. PEMFC가 DMFC보다 동력 밀도가 높기 때문에 동일한 반응 면적에서 보다 많은 전력을 생산할 수 있어 PEMFC 스택의 크기가 작아질 수 있다. 또한, 다양한 동력 수준의 무인기로의 확장성을 고려하였을 때, 동력 범위가 넓은 PEMFC가 무인기의 동력원으로 적합하다. 그러나 전극 촉매로 사용되는 백금은 작은 양의 일산화탄소에도 피독되어 성능이 저하된다. 따라서 PEMFC를 사용하기 위해서는 순수한 수소 공급을 위한 장치가 필수적이다.

소형 무인기용 PEMFC에 순수한 수소를 공급하는 방법에는 화학적 수소화물의 수소화 붕소 나트륨(Sodium borohydride, NaBH<sub>4</sub>)이 적합하다. 순수한 수소를 공급하기 위한 방법에는 액화 수소, 기체 수

소, 금속 수소화물도 있다. 그러나 이들 방법은 위험성, 충전의 어려움 및 복잡한 시스템 등의 단점을 지니, 소형 무인기에 활용되기 어렵다. 반면에, 화학적 수소화물의 NaBH<sub>4</sub>는 안전한 저장, 수소 발생 속도의 용이한 제어, 단순한 시스템 등의 장점을 지니고 있다. 또한, 연료의 재충전이 용이하여 소형 무인기에 적합하다.



NaBH<sub>4</sub> 가수분해는 식 (1)과 같이 표현된다. 1몰의 NaBH<sub>4</sub>와 2몰의 H<sub>2</sub>O와 반응하여 1몰의 NaBO<sub>2</sub>와 4몰의 H<sub>2</sub>를 생성한다. 자발가수분해를 막기 위해 알칼리 용액 내에 안정하게 저장된 NaBH<sub>4</sub>에서 수소를 발생시키기 위해서는 촉매가 필요하다. 백금, 로듐, 루테튬은 촉매 활성이 우수하나 가격이 비싸다는 단점이 있다. 현재는 비교적 가격이 저렴하면서도 활성이 우수한 코발트 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>6-17)</sup>.

연료전지 시스템의 에너지를 증가시키거나 질량을 감소시킴으로써 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 장시간 가동되는 연료전지 무인기의 경우, 시스템에서 연료가 가장 많은 부분을 차지한다. 따라서 NaBH<sub>4</sub> 용액의 농도를 증가시키면 연료의 질량이 감소하여 에너지 밀도가 증가된다.

그러나 NaBH<sub>4</sub> 용액의 농도는 NaBO<sub>2</sub>의 용해도에 의해서 제한을 받는다. 55g의 NaBH<sub>4</sub>가 25°C의 물 100g에 용해될 수 있지만, 25°C의 물 100g에 용해될 수 있는 NaBO<sub>2</sub>의 양은 28g에 불과하다<sup>18)</sup>. 따라서 NaBH<sub>4</sub>의 농도가 증가함에 따라 NaBO<sub>2</sub>가 촉매에 석출되며, 촉매에 석출된 NaBO<sub>2</sub>가 촉매와 NaBH<sub>4</sub> 용액의 반응을 방해해 전환 효율이 감소한다. 전환 효율이 저하되면 사용되는 연료의 양이 증가되기 때문에, NaBH<sub>4</sub> 용액의 농도 증가로 인해 얻을 수 있는 연료 절감의 효과가 줄어든다. 또한, 석출된 NaBO<sub>2</sub>가 시스템 내부의 관을 막아, 시스템의 안정성을 저하시킬 수 있다.

김 등은 첨가제를 이용하여  $\text{NaBH}_4$ 의 용해도를 저하시키지 않으면서,  $\text{NaBO}_2$ 의 석출을 방지하였다<sup>19)</sup>. 실험을 통해서  $\text{NaBO}_2$ 의 석출에 미치는 첨가제의 영향이 확인되었으나, 첨가제가  $\text{NaBH}_4$  가수분해의 수소발생특성에 미치는 영향에 대한 연구는 수행되지 않았다.

본 연구에서는  $\text{NaBO}_2$ 의 석출을 방지하기 위한 첨가제가  $\text{NaBH}_4$  가수분해의 수소발생특성에 미치는 영향을 확인하였다.  $\text{NaBH}_4$  가수분해를 위해 Co-P/Ni foam 촉매와 흐름형 수소 발생기를 제작하였으며, 글리세롤, 메탄올, 아세톤, 에탄올과 같은 첨가제를 사용하여 수소발생실험을 수행하였다. 이 후, 가능성을 지닌 첨가제를 이용하여 다양한 농도에서 수소발생실험을 수행함으로써, 첨가제의 농도에 대한 영향도 확인하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Co-P/Ni foam 촉매

#### 2.1.1 촉매 제작

촉매는 선행 연구의 결과를 참고하여 제작하였다<sup>16,17)</sup>. 110 pores per inch(PPI)의 니켈폼(Ni foam, E2 Tech, 한국)을 이용하였으며, 2cm(가로) × 4.5cm(세로) × 0.15cm(두께)의 크기로 잘라 전처리를 실시하였다. 먼저, Ni foam의 불순물을 제거하기 위해 연성 세제를 이용하여 세척하였다. 세척된 Ni foam을 에탄올( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , OCI, 한국)과 초음파 세척기(JAC-1505, Kodo Technical Research, 한국)를 이용하여 5분간 세척하였다. 세척 후, 10 vol%의 염산(HCl, OCI, 한국) 용액에서 1분간 산처리를 실시하였다. 염화주석( $\text{SnCl}_2$ , Samchun Chemical, 한국)을 이용하여 민감화(sensitization)를 실시하였으며,  $\text{SnCl}_2(1\text{g/L})+\text{HCl}(1\text{ml/L})$ 의 용액에 Ni foam을 3분간 침지하였다. 염화팔라듐( $\text{PdCl}_2$ , Kojima Chemical, 일본)을 이용하여 표면 활성화(surface activation)를 실시하였으며,  $\text{PdCl}_2(0.1\text{g/L})+\text{HCl}(1\text{ml/L})$ 의 용액에 Ni foam을 2분간 침지하

였다. 수산화나트륨( $\text{NaOH}$ , Junsei Chemical, 일본)은 가속화(acceleration)에 사용되었으며, 1m(몰랄농도, mol/kg)의  $\text{NaOH}$  용액에 Ni foam을 1분간 침지하였다. 전처리 후, Ni foam을 물로 세척해 상온에서 건조하였다.

Ni foam의 전처리 후, 무전해 도금을 실시하여 Co-P/Ni foam 촉매를 제작하였다. 코발트( $\text{CoCl}_2$ , Junsei Chemical, 일본), 글리신( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , Samchun Chemical, 한국), 차아인산나트륨( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , Junsei Chemical, 일본)을 이용하여 도금 용액을 제조하였다. 선행 연구결과를 참고하여 도금 용액의 조성을 0.1m  $\text{CoCl}_2$ , 0.4m  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , 1.0m  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 로 하였다. 많은 양의 촉매를 제작하기 위해 1kg의 도금 용액을 제조하여 전처리를 실시한 28개의 Ni foam을 동시에 도금하였다. 도금 용액의 pH는  $\text{NaOH}$ 를 사용하여 조정하였고, pH 측정기(77P, iSTEK, 한국)를 이용하여 pH를 측정하였다. 실험 전에 가열기(RET control-visc C, IKA, 독일)를 이용하여 pH 측정기의 온도 보정을 실시하였고, pH 완충용액(pH 4, 7, 10, Samchun Chemical, 한국)을 사용하여 pH 보정을 실시하였다. 용액의 pH는 온도에 의해서도 영향을 받기 때문에, 항온조(RBC-10, JEIO Tech, 한국)를 이용하여 용액의 온도를 조절하였으며, 22°C에서 용액의 pH를 측정하였다. 도금 용액의 pH 조정 후, 50°C에서 30분 동안 도금을 수행하였다. 도금을 수행하는 동안 가열기의 자석 교반 기능을 이용하여 용액을 200rpm으로 교반하였다. 도금 후, 불순물을 제거하기 위해 촉매를 증류수( $\text{H}_2\text{O}$ , OCI, 한국)로 세척하여 자연 건조시켰다.

Ni foam과 Co-P/Ni foam 촉매의 질량을 측정하였으며, 식 (2)을 이용하여 도금된 촉매의 질량 백분율을 계산하였다. 식 (2)에서  $m_{\text{catalyst}}$ 는 Co-P/Ni foam 촉매의 질량이며,  $m_{\text{nickel foam}}$ 은 Ni foam의 질량이다.

$$wt\% = \frac{m_{\text{catalyst}} - m_{\text{nickel foam}}}{m_{\text{nickel foam}}} \quad (2)$$

### 2.1.2 촉매 분석

Co-P/Ni foam 촉매의 특성을 확인하기 위해서 다양한 분석이 수행되었다. 촉매의 표면 형상과 촉매의 조성을 확인하기 위해 scanning electron microscopy (SEM, Nova 230, FEI, 미국)와 energy dispersive spectroscopy(EDS, Nova 230, FEI, 미국)가 사용되었다. 촉매의 결정 분석에는 X-ray diffraction(XRD, D/MAX-RB, RIGAKU, 일본)이 사용되었다. XRD 분석 결과와 식 (3)의 Scherrer의 식을 사용하여 Co(101) 결정의 평균 크기를 계산하였다. 식에서  $t$ 는 결정의 크기이며,  $\lambda$ 는 X-ray의 파장이다.  $B$ 는 결정 피크의 반가폭이며,  $\theta$ 는 결정 피크의 Bragg angle이다. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, Sigma Probe, Thermo VG Scientific, 영국)를 이용하여 다양한 성분의 화학 상태를 확인하였고, 촉매의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET, Tristar II 3020 V1.03, Micromeritics, 미국) 분석을 이용하여 측정하였다.

$$t = \frac{0.9 \times \lambda}{B \times \cos \theta} \quad (3)$$

## 2.2 수소 발생기

수소발생실험을 위해 흐름형 수소 발생기가 제작되었다. 수소 발생기 내부의 가로와 세로는 2cm이었으며, 길이는 4.5cm이었다. 촉매 영역의 부피는 18 cm<sup>3</sup>이었다. 수소 발생기 내부의 온도 측정을 위해 3개의 K타입 온도 센서가 사용되었으며, 압력 측정을 위해 1개의 압력 센서(PSHD 0005 BDPI, Sensys, 한국)가 사용되었다. 수소 발생기 입구의 직경은 0.32 cm이었고, 출구는 생성물의 원활한 배출을 위해 0.64 cm로 제작하였다.

## 2.3 수소발생실험

Fig. 1과 같이 실험 장치는 전원공급장치(IT6720, ITECH Electronics, 한국), 마이크로 펌프(mzr-2912, HNP Microsysteme GmbH, 독일), 연료통, 수소 발생

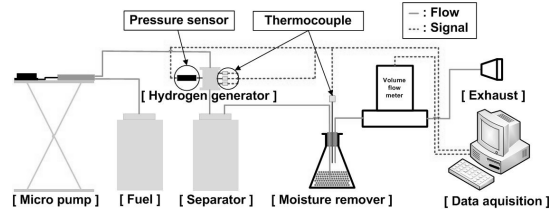


Fig. 1 Experimental setup for hydrogen generation test

기, 분리기, 수분 제거기, 부피 유량계(FVL-1606A, Omega Engineering, 미국), 데이터 수집장치(Personal Daq/56, IOtech, 미국), 컴퓨터로 구성된다. 펌프의 유량은 펌프 제어기(S-KG-21, HNP Mikrosysteme GmbH, 독일)를 이용하여 조절하였다.

실험장치 내부에 있는 공기를 제거하기 위해 실험 전에 수소를 공급하였다. 마이크로 펌프를 이용하여 NaBH<sub>4</sub> 용액을 수소 발생기에 공급하였으며, 실험동안 온도와 압력이 측정되었다. NaBH<sub>4</sub> 가수분해 반응으로 생성된 NaBO<sub>2</sub>는 분리기에 저장되었으며, 수소는 수분 제거기 내부의 실리카겔(SiO<sub>2</sub>, Junsei Chemical, Japan)을 통과하여 수분이 제거되었다. 수분 제거기 내부에도 K타입 온도 센서가 삽입되어, 부피 유량계로 유입되는 수소의 온도를 측정하였다. 부피 유량계를 이용하여 수소 유량을 측정하였다. 온도, 압력, 수소 유량과 같은 측정값들은 데이터 수집 장치를 이용하여 컴퓨터에 저장하였다.

NaBH<sub>4</sub> 용액은 NaOH, NaBH<sub>4</sub>(Samchun Chemical, 한국), 첨가제, 증류수를 이용하여 제조하였다. 선행연구결과, NaBH<sub>4</sub> 농도가 25 wt% 일 때 NaBO<sub>2</sub>의 석출로 인해서 전환 효율이 저하되었다. 선행연구 결과를 참고하여 NaOH와 NaBH<sub>4</sub> 농도를 각각 5 wt%, 25 wt%로 정하였고, 70 wt%에서 첨가제와 증류수의 농도를 조절하였다. NaBH<sub>4</sub> 용액의 유량은 2.25 ml/min이었다. 한 번의 실험에 11개의 Co-P/Ni foam 촉매를 사용하였으며, 매 실험마다 촉매를 교체하였다. 사용된 촉매의 평균 질량 백분율은 13.2 wt%이었다. 한 번의 수소발생실험은 30분간 수행되었다.

첨가제가 수소발생특성에 미치는 영향을 확인하기 위해서 전환 효율( $\eta$ )을 측정하였다. 실험 전, 후의

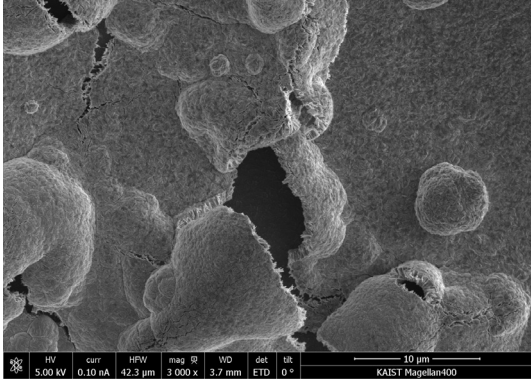


Fig. 2 Surface morphology of Co-P/Ni foam catalyst (3,000 x)

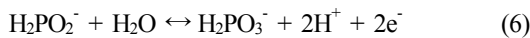
NaBH<sub>4</sub> 용액의 부피를 측정하여 수소발생실험동안 사용된 NaBH<sub>4</sub> 용액의 부피를 계산하였다. 사용된 NaBH<sub>4</sub> 용액에 포함된 이론적인 수소의 부피를 표준 상태(25°C, 1기압)를 기준으로 계산하였다. 또한, 측정된 수소의 부피 유량과 수소의 온도를 이용하여 발생된 수소의 양을 표준 상태를 기준으로 계산하였다. 전환 효율은 식 (4)를 이용하여 계산하였다.

$$\eta = \frac{\text{Measured amount of } H_2(L)}{\text{Theoretical amount of } H_2(L)} \times 100 \quad (4)$$

### 3. 실험 결과

#### 3.1 Co-P/Ni foam 촉매의 특성

차아인산에 의해서 환원되는 코발트의 석출 기구는 식 (5)-(8)과 같다<sup>20,21</sup>.



식 (5)와 (6)을 이용하여 식 (7)을 얻을 수 있으며, H<sup>+</sup> 일부가 환원되어 수소 기체가 발생된다.

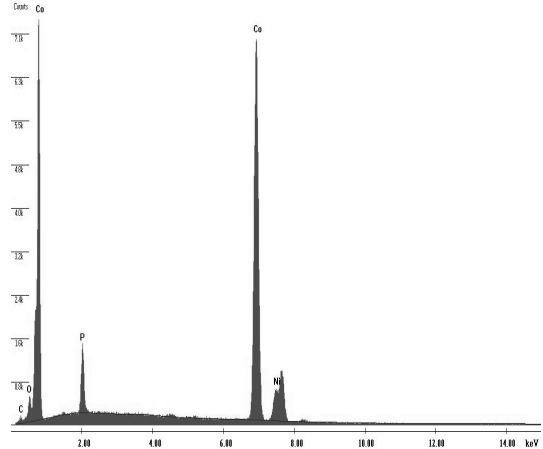
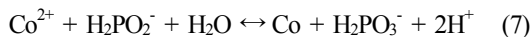


Fig. 3 Composition of Co-P/Ni foam catalyst



Fig. 2는 Co-P/Ni foam 촉매의 표면을 나타낸다. 무전해 도금 시 생성된 수소에 의해서 균열이 발생하였으며<sup>22</sup>, 선행 연구에서처럼 구형 입자가 성장하였다<sup>11,14-17</sup>.

Co-P/Ni foam 촉매의 조성은 Fig. 3과 같다. 촉매는 코발트(73.91 at%), 니켈(7.56 at%), 인(6.95 at%), 탄소(6.50 at%), 산소(5.08 at%)로 이루어져 있었다. 다량의 코발트가 존재하였으며, 도금 층 내부의 니켈

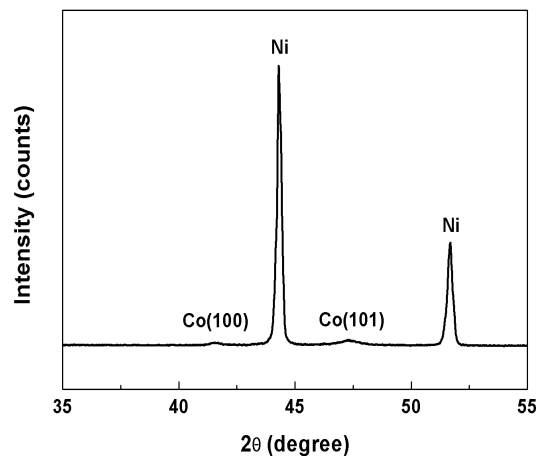


Fig. 4 Microstructure of Co-P/Ni foam catalyst

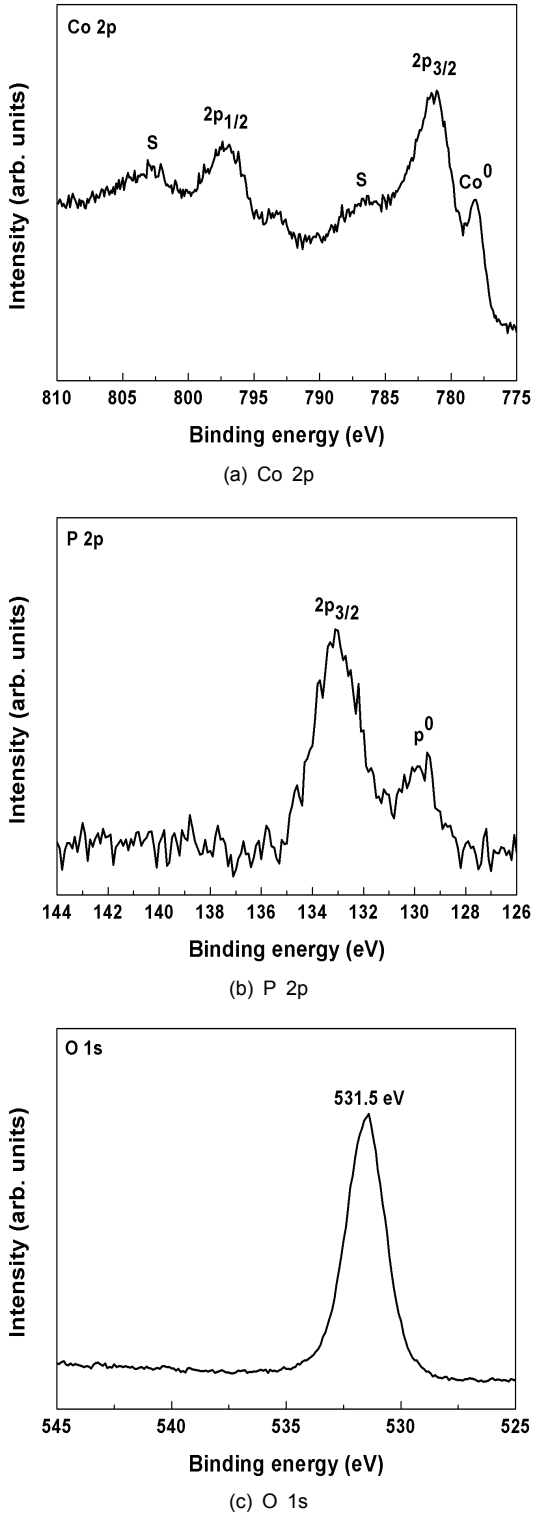


Fig. 5 XPS spectra of Co-P/Ni foam catalyst

도 일부 검출되었다. 산화로 인해서 산소 역시 검출되었다. 구성비는 기존의 결과와 비슷하였다<sup>16,17)</sup>.

Fig. 4는 Co-P/Ni foam 촉매의 결정 구조를 나타낸다. 기존 연구에서처럼 Co(100), Co(101)와 같은 Co 결정과 Co-P 비정질 구조가 공존하였다<sup>14,17)</sup>. 식 (3)을 이용해 Co(101)의 평균 결정 크기를 계산한 결과, 결정 크기는 9.2nm이었다.

Co-P/Ni foam 촉매의 구성 원소들의 화학적 상태를 확인하기 위해서 XPS 분석을 수행하였다. Fig. 5(a)는 Co 2p의 분석 결과를 나타낸다. 분석 결과를 확인한 결과, 778.0 eV(metallic Co), 786.7 eV(satellite structure of Co 2p<sub>3/2</sub>), 802.6 eV(satellite structure of Co 2p<sub>1/2</sub>)에서 작은 피크들이 관찰되었다.

781.2 eV(Co 2P<sub>3/2</sub>)와 796.9 eV(Co 2p<sub>1/2</sub>)에서는 큰 피크들이 존재하였다. 코발트와 코발트 산화물이 공존하는 것으로 나타났다. Fig. 5(b)는 P 2p의 분석 결과를 나타낸다. 인 역시 인과 인 산화물이 공존하여 129.7 eV(P<sup>0</sup>)와 133.1 eV(P 2p<sub>3/2</sub>)에서 피크들이 확인되었다. 산소 역시 산화물로 인해서 531.5 eV(O 1s)에서 피크가 존재하였다. 기존의 코발트 촉매의 경우, 많은 양의 산화물이 존재하면 촉매의 활성이 저하되는 것으로 확인되었다<sup>13)</sup>. Co-P/Ni foam 촉매 역시 산화물로 인해서 활성이 감소하였다<sup>16,17)</sup>.

BET 분석을 통해서 Co-P/Ni foam 촉매의 비표면적을 확인하였다. 촉매의 비표면적은 0.3m<sup>2</sup>/g으로, Co-P/Cu sheet 촉매(3-6m<sup>2</sup>/g)<sup>14)</sup>와 Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매(184m<sup>2</sup>/g)<sup>8)</sup>보다 작았다.

NaBH<sub>4</sub> 가수분해 반응은 발열 반응이기 때문에, 반응이 시작되면 촉매의 온도가 증가한다. 산화물이 존재하고 비표면적이 작아 다른 코발트 촉매에 비해 Co-P/Ni foam 촉매의 활성이 감소하였지만, 고온에서는 촉매의 활성이 증가하기 때문에 NaBH<sub>4</sub> 용액에서 효과적으로 수소를 발생시킬 수 있다.

### 3.2 다양한 첨가제의 영향

NaBO<sub>2</sub> 석출을 방지하기 위해 사용된 다양한 첨가제가 NaBH<sub>4</sub> 가수분해의 수소발생특성에 미치는 영

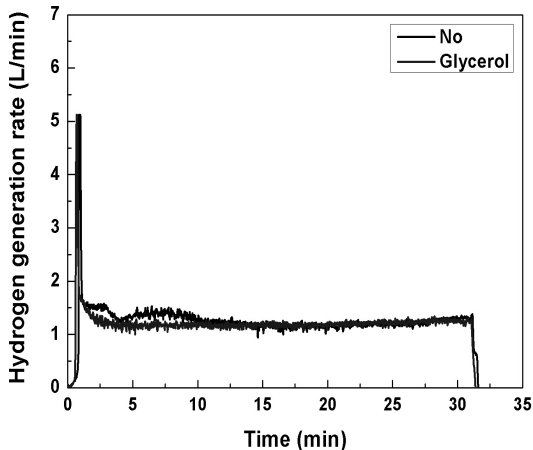
**Table 1** Conversion efficiency at various composition of NaBH<sub>4</sub> solution(5 wt% NaOH + 5 wt% additives + 25 wt% NaBH<sub>4</sub> + 65 wt% H<sub>2</sub>O)

Additive	Conversion efficiency(%)
No	80.3
Glycerol	78.0
Methanol	80.5
Acetone	80.3
Ethanol	83.2

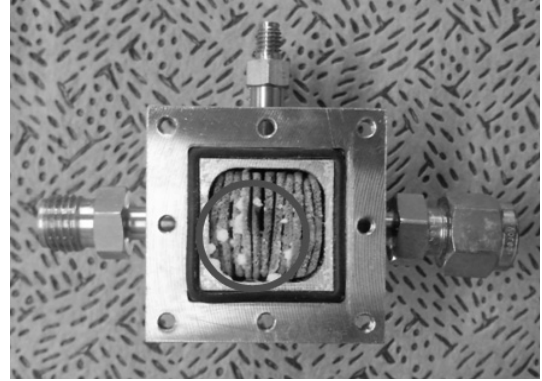
향을 확인하기 위해 글리세롤, 메탄올, 아세톤, 에탄올을 이용하여 수소발생실험을 수행하였다. 사용된 첨가제의 농도는 5wt%이었다.

다양한 첨가제 사용에 따른 전환 효율의 변화는 Table 1과 같다. 선행 연구에서 20wt% NaBH<sub>4</sub>를 사용한 경우, 전환 효율은 96.3%이었다. NaBH<sub>4</sub> 용액이 25 wt%로 증가되면, NaBO<sub>2</sub> 석출로 인해 전환 효율이 80.3%로 감소하였다. 글리세롤을 첨가제로 사용한 경우, 전환 효율이 78.0%로 감소하였다. 메탄올과 아세톤을 사용했을 때의 전환 효율은 각각 80.5%와 80.3%로 첨가제를 사용하지 않은 경우와 비슷하였다. 에탄올은 전환 효율을 83.2%로 증가시켰다.

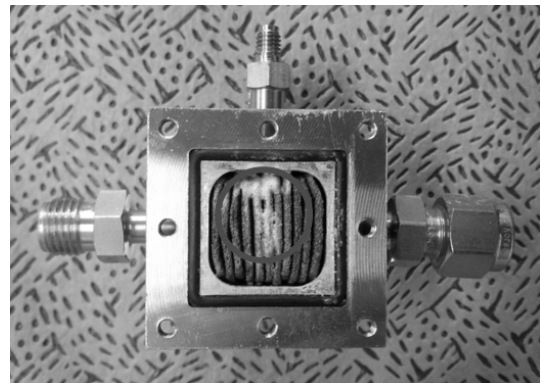
Fig. 6은 첨가제를 사용하지 않은 경우와 글리세롤을 사용한 경우의 수소 발생률을 나타낸다. Co-P/Ni



**Fig. 6** Hydrogen generation rate at various composition of NaBH<sub>4</sub> solution(5 wt% NaOH + 5 wt% additives + 25 wt% NaBH<sub>4</sub> + 65 wt% H<sub>2</sub>O)



(a) No



(b) Glycerol

**Fig. 7** NaBO<sub>2</sub> precipitate on Co-P/Ni foam catalyst at various composition of NaBH<sub>4</sub> solution(5 wt% NaOH + 5 wt% additives + 25 wt% NaBH<sub>4</sub> + 65 wt% H<sub>2</sub>O)

foam 촉매는 다른 코발트 촉매에서 비해 비표면적이 작기 때문에, 저온에서는 반응이 느려 초기 응답특성이 느렸다<sup>16)</sup>. 반응 온도가 증가함에 따라 촉매의 활성도 함께 증가하여, 초기에 수소 발생률이 급격히 증가하였다. 시간이 지나 발열 반응으로 인해 반응 온도가 100-120℃로 증가하면 Co-P/Ni foam 촉매의 활성도 증가하여 NaBH<sub>4</sub> 용액에서 수소를 효과적으로 발생시켰다. 첨가제가 사용되지 않았을 때는 실험 초기(0-10분)에 촉매 표면에 석출되는 NaBO<sub>2</sub>가 촉매와 NaBH<sub>4</sub> 용액의 반응을 방해하기 때문에, 수소 발생률이 불안정하였다. 또한, 실험시작 2분 후에 1.5 L/min이었던 수소 발생률은 실험 30분 후에 1.2-1.3 L/min으로 저하되었다. 실험 초기에 NaBO<sub>2</sub>가 석출

되어 전환 효율을 저하시킨 것으로 판단된다. 메탄올, 아세톤, 에탄올도 실험 초기에 NaBO<sub>2</sub> 석출이 발생하여 수소 발생률이 불안정하였다. 하지만 시간이 지남에 따라, 석출되는 NaBO<sub>2</sub>의 양과 수소발생환경에서 촉매로부터 소실되는 NaBO<sub>2</sub>의 양이 평형을 이루어 수소발생률이 안정적이었다. 글리세롤의 경우, 점성으로 인해서 전환 효율이 2.3% 감소하였으나, NaBO<sub>2</sub> 석출이 발생하지 않아 실험 초기에도 수소발생률이 안정적이었다.

Fig. 7은 촉매에 석출된 NaBO<sub>2</sub>를 나타낸다. 첨가제를 사용하지 않은 경우와 메탄올, 아세톤, 에탄올을 첨가제로 사용한 경우, 비록 양에는 차이가 있었지만, Fig 7(a)와 같이 촉매 표면에 NaBO<sub>2</sub>가 석출되었다. 하지만, 글리세롤을 사용한 경우에는 NaBO<sub>2</sub>의 석출이 발생하지 않았으며, 수소발생실험 후에도 Fig. 7(b)와 같이 액체 상태로 존재하였다.

점성을 지닌 글리세롤은 전환 효율을 2%정도 감소시켰지만, NaBO<sub>2</sub> 석출을 방지하여 수소 발생률이 안정적이었다. 메탄올, 아세톤, 에탄올은 전환 효율을 0-2.9% 증가시켰지만, NaBO<sub>2</sub>의 석출이 발생하여 수소 발생률이 불안정했다. 글리세롤이 NaBO<sub>2</sub> 석출을 방지하기 위한 첨가제로 가장 적합했다.

### 3.3 글리세롤 농도의 영향

사용된 첨가제 중에서 글리세롤만이 NaBO<sub>2</sub> 석출을 방지하였다. 글리세롤의 농도가 수소발생특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 다양한 농도에서 수소발생실험을 수행하였다. 글리세롤의 농도는 1, 3, 5 wt%이었다.

Fig. 8은 글리세롤의 농도 변화에 따른 전환 효율을 나타낸다. 글리세롤 농도가 1wt%에서 3wt%로 증가함에 따라, 전환 효율이 78.2%에서 79.4%로 증가하였다. 글리세롤 농도가 증가함에 따라 NaBO<sub>2</sub>의 석출방지 효과가 증가하여 전환 효율이 증가했다. 그러나 글리세롤 농도가 5wt%로 증가하면, 전환 효율은 78.0%로 감소했다. 점성을 지닌 글리세롤의 농도가 증가하여 용액의 점성이 증가해 수소발생특성이 저

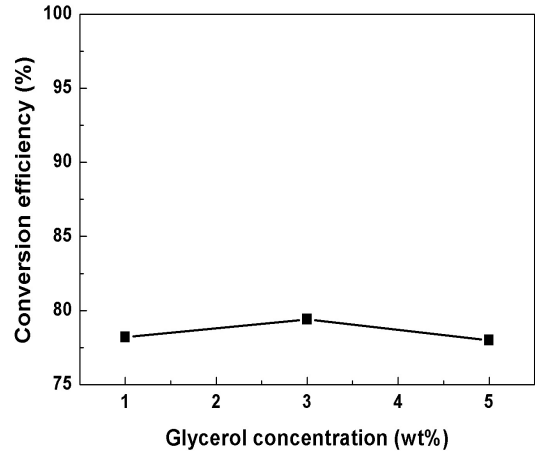


Fig. 8 Conversion efficiency at various composition of NaBH<sub>4</sub> solution(5 wt% NaOH + x wt% glycerol + 25 wt% NaBH<sub>4</sub> + (70 - x) wt% H<sub>2</sub>O)

하되었다. 글리세롤의 농도가 3wt%일 때, 전환 효율의 큰 저하없이 NaBO<sub>2</sub>의 석출을 방지할 수 있었다(무첨가: 80.3%, 3wt%의 글리세롤: 79.4%). Fig. 9는 글리세롤 농도가 3wt%일 때, 수소발생실험 후 촉매 모습을 나타낸다.

### 3.4 메탄올 농도의 영향

메탄올을 첨가제로 사용하면, NaBH<sub>4</sub>의 용해도가 증가한다<sup>19)</sup>. 또한, NaBH<sub>4</sub>가 용해된 메탄올 용액을 이용하여 식 (9)와 같은 반응을 통해서 수소를 발

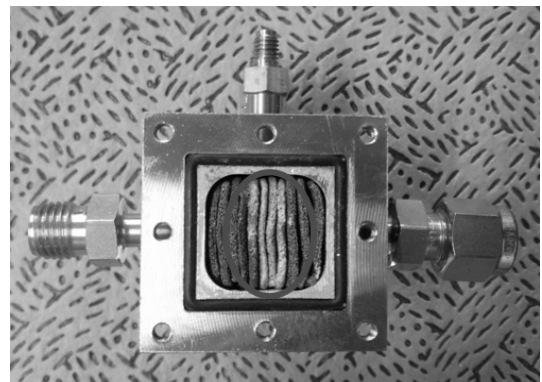


Fig. 9 NaBO<sub>2</sub> precipitate on Co-P/Ni foam catalyst (3 wt% glycerol + 5 wt% NaOH + 25 wt% NaBH<sub>4</sub> + 67 wt% H<sub>2</sub>O)



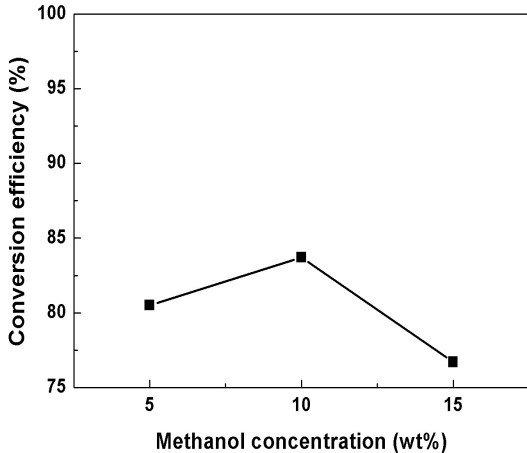


Fig. 10 Conversion efficiency at various composition of  $\text{NaBH}_4$  solution (5 wt%  $\text{NaOH}$  + x wt% methanol + 25 wt%  $\text{NaBH}_4$  + (70 - x) wt%  $\text{H}_2\text{O}$ )

생시킬 수 있다. 이와 같은 반응을 메탄올리시스 (methanolysis)라고 한다. 메탄올의 어는점은  $-97.6^\circ\text{C}$  이기 때문에, 메탄올리시스 반응은  $-20^\circ\text{C}$ 에서도 이루어진다<sup>23)</sup>.



메탄올을 첨가제로 사용한 경우,  $\text{NaBO}_2$ 의 석출이 발생하여 전환 효율이 비슷하였고, 수소 발생률도 불안정하였다. 그러나  $\text{NaBH}_4$ 의 용해도와 저온에서의 반응 가능성과 같은 메탄올의 긍정적인 영향을 고려하여, 메탄올의 농도에 따른 수소발생실험을 수행하였다. 메탄올을 농도가 수소발생특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 메탄올 농도를 5, 10, 15 wt%로 달리하여 수소발생실험을 수행하였다.

메탄올 농도에 따른 전환 효율의 변화는 Fig. 10과 같다. 메탄올 농도가 5wt%에서 10wt%로 증가하면, 전환 효율이 80.5%에서 83.7%로 증가하였다. 메탄올의 농도가 10wt%일 때, 전환 효율은 첨가제가 사용되지 않은 경우보다 3%정도 증가하였다(무첨가: 80.3%, 10wt%의 메탄올: 83.7%). 메탄올 농도가 15 wt%로 증가하면, 전환 효율은 76.7%로 감소하였다.

메탄올 농도가 작을 때는 첨가제의 역할로 인해

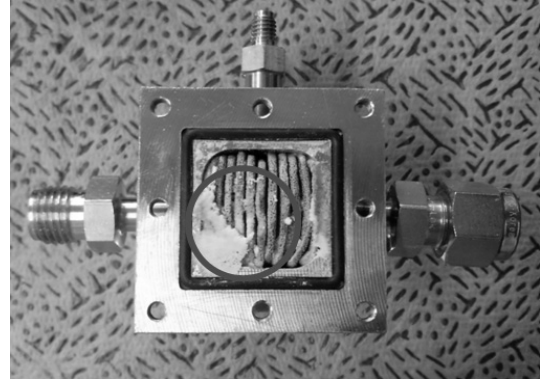


Fig. 11  $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$  precipitate on Co-P/Ni foam catalyst (5 wt%  $\text{NaOH}$  + 15 wt% methanol + 25 wt%  $\text{NaBH}_4$  + 55 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ )

전환 효율이 3%정도 증가하였지만, 메탄올 농도가 증가함에 따라 메탄올리시스 반응으로 인해  $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$ 가 생성되어 오히려 전환 효율이 감소하였다. Fig. 11은 메탄올 농도가 15wt%일 때, 수소발생실험 후 촉매를 나타낸다. 메탄올리시스 반응으로 인해 생성된  $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$ 가 촉매에 석출되었다. 석출된 많은 양의  $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$ 가 촉매와  $\text{NaBH}_4$  용액의 반응을 방해하여 전환 효율이 크게 감소하였다.

#### 4. 결 론

$\text{NaBH}_4$  용액의 가수분해로부터 생성된  $\text{NaBO}_2$ 의 석출을 방지하기 위해 글리세롤, 메탄올, 아세톤, 에탄올과 같은 첨가제를 사용하였고, 첨가제들이 수소발생특성에 미치는 영향을 확인하였다. 글리세롤의 경우, 점성으로 인해서 전환 효율이 다소 저하되었지만,  $\text{NaBO}_2$ 의 석출을 방지하여 수소 발생률이 안정적이었다. 메탄올, 아세톤의 경우, 전환 효율의 변화가 없었으며,  $\text{NaBO}_2$ 의 석출로 인해서 수소 발생률이 불안정하였다. 에탄올은 전환 효율을 3%정도 증가시켰지만,  $\text{NaBO}_2$ 의 석출로 인해서 수소 발생률이 불안정하였다. 다양한 농도의 글리세롤을 이용하여 실험을 수행한 결과, 글리세롤이 증가함에 따라 전환 효율이 증가하다 감소하였다. 글리세롤 농도가 작을 때는  $\text{NaBO}_2$ 의 석출을 효과적으로 방지하지 못하였고, 농

도가 클 때는 용액의 점성이 증가하였기 때문이다. NaBH<sub>4</sub>의 용해도와 저온에서의 반응 가능성과 같은 긍정적인 측면을 고려하여 메탄올의 농도에 따른 수소발생특성도 확인하였다. 메탄올 농도가 증가함에 따라 첨가제의 역할로 인해 전환 효율이 증가하였지만, 농도가 더욱 증가하면 메탄올리시스 반응으로 인해 생성된 NaB(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>가 석출되어 전환 효율이 감소하였다. 연구 결과, NaBO<sub>2</sub>의 석출을 방지할 수 있는 첨가제는 글리세롤 뿐이었으며, 3wt%의 글리세롤을 사용하면 전환 효율이 크게 감소되지 않았다. 비록 전환 효율이 향상되지는 않았지만, 3wt%의 글리세롤을 첨가제로 사용하면 NaBO<sub>2</sub>의 석출이 발생하지 않아 시스템의 안정성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

## 후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2012R1A2A1A05026398).

## 참 고 문 헌

1. T. H. Bradley, B. A. Moffitt, D. N. Mavris, D. E. Parekh, "Development and experimental characterization of a fuel cell powered aircraft", *J Power Sources*, Vol. 171, 2007, pp. 793-801.
2. K. Kim, T. Kim, K. Lee, S. Kwon, "Fuel cell system with sodium borohydride as hydrogen source for unmanned aerial vehicles", *J Power Sources*, Vol. 196, 2011, pp. 9069-9075.
3. T. Kim, S. Kwon, "Design and development of a fuel cell-powered small unmanned aircraft", *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 615-622.
4. L. James, D. Andrew, "Fuel cell systems explained", John Wiley & Sons, Ltd., England, 2003, pp. 1-24.
5. R. O'Hyare, S. W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz, "Fuel cell fundamentals", John Wiley & Sons, Inc., USA, 2009, pp. 261-286.
6. S. U. Jeong, R. K. Kim, E. A. Cho, H. J. Kim, S. W. Nam, I. H. Oh, S. A. Hong, S. H. Kim, "A study on hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> solution using the high-performance Co-B catalyst", *J Power Sources*, Vol. 144, 2005, pp. 129-134.
7. K. W. Cho, H. S. Kwon, "Effects of electrodeposited Co and Co-P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution", *Catal Today*, Vol. 120, 2007, pp. 298-304.
8. W. Ye, H. Zhang, D. Xu, L. Ma, B. Yi, "Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst", *J Power Sources*, Vol. 164, 2007, pp. 544-548.
9. S. J. Kim, J. Lee, K. Y. Kong, C. R. Jung, I. G. Min, S. Y. Lee, H. J. Kim, S. W. Nam, T. H. Lim, "Hydrogen generation system using sodium borohydride for operation of a 400 W-scale polymer electrolyte fuel cell stack", *J Power Sources*, Vol. 170, 2007, pp. 412-418.
10. H. B. Dai, Y. Liang, P. Wang, X. D. Yao, T. Rufford, M. Lu, H. M. Cheng, "High-performance cobalt-tungsten-boron catalyst supported on Ni foam for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution", *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 33, 2008, pp. 4405-4412.
11. K. Eom, K. Cho, H. Kwon, "Effects of electroless deposition conditions on microstructures of cobalt-phosphorous catalysts and their hydrogen generation properties in alkaline sodium borohydride solution", *J Power Sources*, Vol. 180, 2008, pp. 484-490.
12. D. R. Kim, K. W. Cho, Y. I. Choi, C. J. Park, "Fabrication of porous Co-Ni-P catalysts by electrodeposition and their catalytic characteristics for the generation of hydrogen from an alkaline NaBH<sub>4</sub> solution", *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, pp. 2622-2630.
13. N. Patel, R. Fernandes, A. Miotello, "Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> with efficient Co-P-B catalyst: a kinetic study", *J Power Sources*, Vol. 188, 2009, pp. 411-420.

14. K. Eom, H. Kwon, "Effects of deposition time on the H<sub>2</sub> generation kinetics of electroless-deposited cobalt-phosphorous catalysts from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis, and its cyclic durability", *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 5220-5226.
15. X. Zhang, J. Zhao, F. Cheng, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, "Electroless-deposited Co-P catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution", *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 8363-8369.
16. T. H. Oh, S. Kwon, "Effect of manufacturing conditions on properties of electroless deposited Co-P/Ni foam catalyst for hydrolysis of sodium borohydride solution". *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 15925-15937.
17. T. H. Oh, S. Kwon, "Effect of bath composition on properties of electroless deposited Co-P/Ni foam catalyst for hydrolysis of sodium borohydride solution", *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 17027-17039.
18. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, "Solid sodium borohydride as a hydrogen source for fuel cells", *J Alloys Compd*, Vol. 498, 2009, pp.493-498.
19. R. K. Kim, S. U. Jung, E. H. Park, S. H. Kim, "A study on additives to control the formation of sodium metaborate: the by-product of NaBH<sub>4</sub> hydrolysis for hydrogen generation", *Theories and Applications of Chem. Eng.*, Vol. 10, No. 2, 2004, pp. 1875-1878.
20. M. Kim, S. C. Kwon, "Review on electroless plating (I)", *Journal of the Metal Finishing Society of Korea*, Vol. 19, No. 3, 1986, pp. 121-127.
21. M. Kim, S. C. Kwon, "Review on electroless plating (II)", *Journal of the Metal Finishing Society of Korea*, Vol. 19, No. 4, 1986, pp. 155-188.
22. I. Lucas, L. Perez, C. Aroca, P. Sánchez, E. López, M. C. Sánchez, "Magnetic properties of CoP alloys electrodeposited at room temperature", *J Magn Magn Mater*, Vol. 290-291, 2005, pp. 1513-1516.
23. C. T. F. Lo, K. Karan, B. R. Davis, "Kinetic assessment of catalysts for the methanolysis of sodium borohydride for hydrogen generation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, 2009, pp. 5177- 5184.