

Co 촉매를 이용한 수소 공급원으로써의 NaBH₄에 관한 연구

김려경, 정성욱¹, 김성현^{*1}
 고려대학교 환경시스템공학과, 고려대학교 화공생명공학과¹
 (kimsh@korea.ac.kr*)

A Study of NaBH₄ as a Source of Hydrogen Supply Using Co Catalys

Ryeo Kyoung Kim, Sung Uk Jung¹ and Sung Hyun Kim^{*1}
 Department of Environmental System engineering, Korea University
 Department of Bio & Chemical Engineering, Korea University¹
 (kimsh@korea.ac.kr*)

서론

수소가스는 내연기관에서 직접적으로 사용될 수 있고 PEM (Proton Exchange Membrane) 이나 다른 연료 전지에서도 전기화학적으로 효과적으로 산화되기 때문에 미래의 환경을 위해 바람직한 청정연료로 인식 되고 있다. 수소는 풍부한 공기 혼합물에서 뿐만 아니라 그렇지 않은 공기 혼합물에서도 연소가 가능하며 탄화수소 연료와는 달리 수소와 산소의 연소에서 부산물은 오직 수증기이다. 이러한 청정에너지인 수소를 연료로 사용 하는데 있어서 가장 큰 문제점은 효율적이고 저가이며 안전하게 수소를 저장하는 기술이 부족하다는 것이다. 이러한 문제점을 해결책 중에서 NaBH₄를 이용하여 필요할 때 수소를 발생시켜 연료로 사용 하는 방법이 있다. NaBH₄를 이용한 수소발생은 자동차와 같은 큰 내연기관 뿐만 아니라 작은 휴대폰이나 노트북에도 적용가능하기 때문에 휴대용이 급증하는 요즘 시대에 적합한 연료라고 볼 수 있다. 이 NaBH₄를 이용한 수소 발생은 pH>14인 염기성 조건에서 촉매에 의해서만 선택적으로 수소를 발생시키는 장점이 있다. 염기성 조건을 위한 방법으로는 NaOH를 이용하여 저장 효율을 조절 할 수 있다. 지금까지 개발된 촉매로는 Ru이 일반적이다. 그러나 Ru은 상당히 고가이기 때문에 NaBH₄를 이용한 연료 전지를 상용화 하는데 있어서는 저렴하고 효율이 좋은 촉매 개발이 시급한 현황이다. Co는 Ni 이나 다른 값싼 촉매들에 비해 성능이 아주 우수하며 가격은 Ru 보다 훨씬 저렴하다.



위의 식과 같이 NaBH₄는 물과 가수분해하여 수소를 발생시키며 NaBO₂를 생산한다. 이 NaBO₂는 재생이 가능하기 때문에 NaBH₄는 부산물을 만들지 않는 아주 효과적인 연료원이라고 할 수 있다.

본론

촉매를 선정하기 위하여 NiCl₂, CoCl₂, RuCl₃을 NaOH 수용액에 NaBH₄를 녹인 환원제로 환원시켜 침전된 것을 세척한 후에 건조하여 촉매를 제조하였다. 환원제로는 NaOH 15%, H₂O 65%, NaBH₄ 20% 로 된 용액을 이용하였으며, CoCl₂(이하 Co powder라 명시)는 자체만으로도 촉매로써의 성능을 보이기 때문에 이 4 가지의 것을 비교해 보았다. 이 때 NaBH₄ 20%, NaOH 5%, H₂O 75%의 용액을 이용하였으며, Ru 은 0.05g, 나머지 Ni, Co, Co powder는 0.25g을 이용하여 테스트 해보았다.

이때 Co 가 수소 발생량측면에서 Ru과 비슷한 성능을 나타내었다. 따라서 최종 촉매는 Co로 선정 되었다. 촉매를 고정시키기 위하여 동일한 환원제를 이용하고 N₂ purging 하에서 Co를 130℃로 소성하여 사용하였다.

다른 앞선 연구자들의 Ru을 IRA-400에 담지한 촉매에 관한 연구를 살펴보면, Ru의 경우는 NaBH₄와 NaOH의 농도가 감소할수록 수소발생 효율이 좋은 것을 알 수가 있다. 이는 NaBH₄의 농도가 높을 수록 용액의 점성이 증가하고, NaOH농도가 증가할수록 NaBH₄와 반응할 수 있는 활성 H₂O 가 감소하기 때문인 것으로 밝혀졌다. 따라서 NaBH₄를 저장할 수 있는 pH>14이상을 유지할 수 있는 NaOH의 농도 중에서 최소의 농도를 이용하고, 요구되는 만큼의 수소가 발생할 수 있도록 NaBH₄의 농도를 조절하면 원하는 내연기관에 적용 가능 하였다. Co 촉매에 대해서도 이에 대한 영향을 보기위한 실험을 하였다.

전체 용액은 40g, Co 촉매의 양은 0.1 g으로 고정한 후에 NaBH₄와 NaOH의 농도에 따른 실험을 하였으며, 또한 촉매의 양과 온도의 변화에 따른 실험도 하였다. 이때 수소의 양은 MFC (Mass Flow Meter) 와 Data Logger를 이용하여 측정하였다.

NaBH₄ 농도의 영향을 보기위해 NaOH는 5% 로 고정시킨 후에 NaBH₄를 10, 15, 20, 25%로 전체 40g 의 용액을 만든 후에 Co 촉매를 0.1g 사용하여 20℃에서 수소를 발생 실험을 시행하였다.

NaOH 농도의 영향을 보기위해 NaBH₄는 20%로 고정 시킨 후에 NaOH를 1, 3, 5, 10%로 변화시키며 만든 용액 40g과 Co 0.1g을 사용하여 온도 20℃에서 실험을 시행하였다.

온도의 영향을 보기위하여 10, 20, 30, 40℃에서 NaBH₄ 20%, NaOH 5%, H₂O 75%의 용액 40g과 Co 0.1g을 촉매로 사용하여 실험을 시행하였다.

촉매양에 따른 영향을 보기위하여, NaBH₄ 20%, NaOH 5%, H₂O 75%의 용액 40g을 20℃에서 촉매양을 0.075, 0.1, 0.125, 0.15 g 으로 변화시키며 실험을 시행하였다.

결론

Ru 0.05g 과 Ni, Co, Co powder 0.25 g을 NaBH₄ 20%, NaOH 5%, H₂O 75%의 용액 40g으로 20℃에서 H₂의 발생량을 테스트한 결과는 Fig.1과같다. Ru 0.05g 과 Co 0.25g 에 시간에 따른 수소발생량이 거의 비슷하였으며, Co 촉매가 아주 우수한 성능을 갖고 있음을 볼 수 있었다. 이를 촉매양에 따른 발생속도로 환산해본 결과는 Fig.2 와 같다. 시간에 따른 발생 속도는 Ru이 훨씬 우수하나, 가격에 대한 성능 비로는 Co가 훨씬 우수한 것을 알 수 있다. 따라서 Co를 촉매로 선정하게 되었다.

Co 촉매를 이용한 수소발생에 있어서 NaBH₄ 농도의 변화에 따른 결과는 Fig.3에 나타내었다. 결과를 분석해 보면, NaBH₄ 가 20 % 일 때가 가장 많은 수소를 발생시키는 것을 알 수 있다.

NaOH 농도의 영향을 실험한 결과는 Fig 4.와 같다. NaOH 농도에 따른 결과는 Ru 촉매를 이용하였을 때와는 반대의 양상을 보이는 것을 알 수 있다. Ru의 경우는 NaOH 농도가 낮을수록 수소발생량이 증가하는 반면 Co는 NaOH 농도가 증가할수록 수소발생량이 증가하는 반대의 경향이 나타났다. 이는 Ni 촉매를 사용하여 NaOH의 영향을 살펴본 결과와 같다. 즉, Ni 과 Co의 경우는 NaOH의 농도가 증가할수록 수소발생량이 증가하는 현상을 나타내었다.

온도의 영향을 보기위하여 10, 20, 30, 40℃에서 실험한 결과는 Fig.5 에서 확인할 수가 있다. 10℃에서는 아주 소량의 수소가 발생하였으며 온도가 10℃증가할수록 수소 발생량은 약 2배정도 증가하는 것을 확인할 수가 있다.

촉매양에 따른 영향을 보기위하여, NaBH₄ 20%, NaOH 5%, H₂O 75%의 용액 40g

을 20°C에서 촉매양을 0.075, 0.1, 0.125, 0.15 g으로 변화시키며 실험을 시행하였다. Fig 6.에서 보듯이 촉매양이 증가할수록 수소발생량도 증가하는 것을 확인할 수가 있었다.

Co는 Ru에 비해 저렴하며 대신 성능은 소량으로도 뛰어난 수소발생능을 나타낸다. Co 촉매를 가지고 NaBH₄농도와 NaOH 농도, 온도, 그리고 촉매양에 따른 실험을 한결과 NaBH₄는 20%에서 수소발생량이 가장 높았으며, 온도와 촉매양이 증가할수록 수소발생량은 증가하였으며, NaOH의 경우는 Ru 촉매와는 달리 NaOH의 농도에 따라 수소발생량이 증가한다.

감사

본 연구는 한국과학재단(KOSEF, ERC) 유변공정연구센터(ARC)의 연구 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Dong Hua, yang Hanxi, ai Xingping, Cha Chuansin, International Journal of Hydrogen Energy, 28(2003) 1095-1100
2. Steven C. Amendola, Stefanie L. Sharp-Goldman, M. Saleem Janjua, Nicole C. Spencer, Michael T. Kelly, Phillip J. Petillo, Michael Binder, International Journal of Hydrogen Energy, 25(2000) 969-975
3. 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.

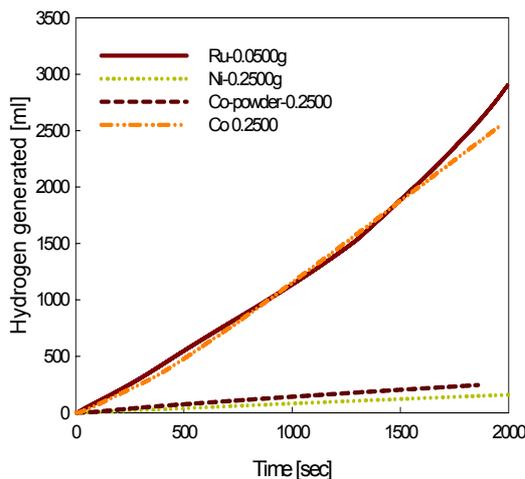


Fig.1 촉매에 따른 수소발생량

;NaBH₄20%, NaOH5%, H₂O75% 40g, 20°C

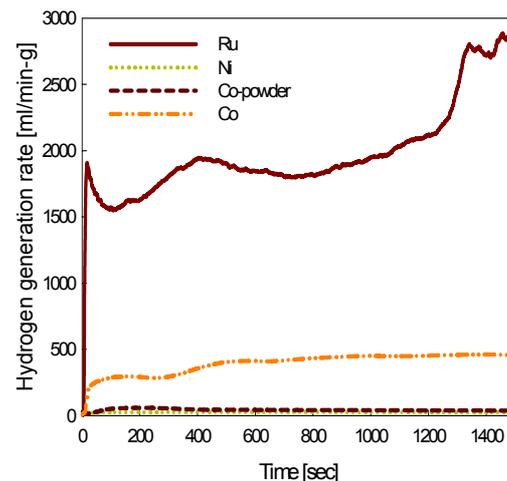


Fig.2 촉매에 따른 수소발생속도

;NaBH₄20%, NaOH5%, H₂O75% 40g, 20°C

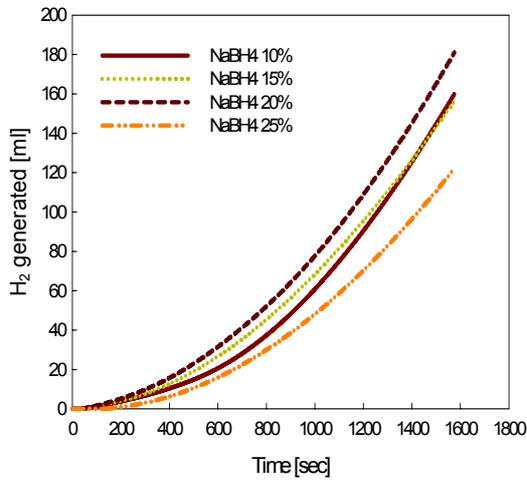


Fig.3 NaBH4농도에 따른 수소발생량
;Co 0.1g, NaOH 5% 40g, 20°C

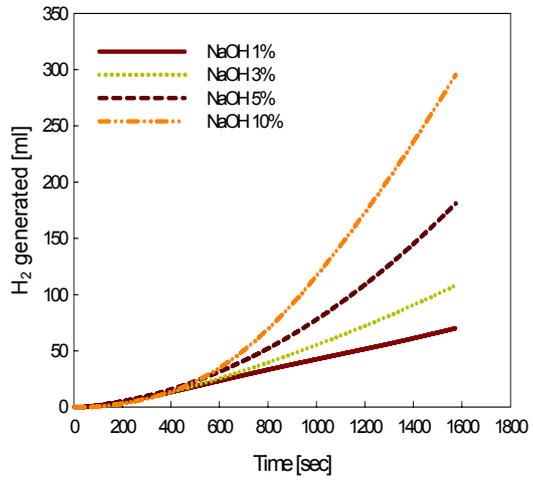


Fig.4 NaOH 농도에 따른 수소발생량
;Co 0.1g, NaBH4 20% 40g, 20°C

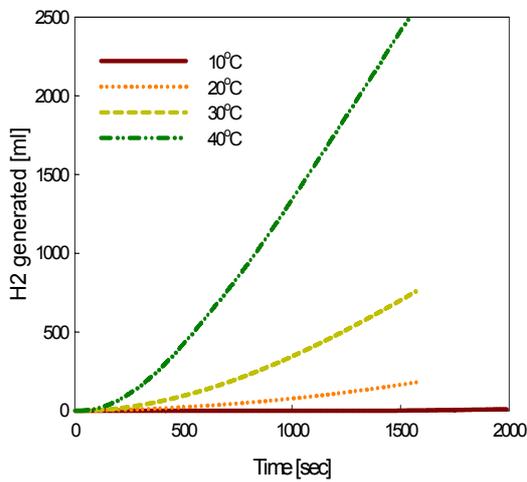


Fig.5 온도별 수소발생량
;NaBH4 20%, NaOH 5%, H2O 75% 40g,
20°C, Co 0.1g

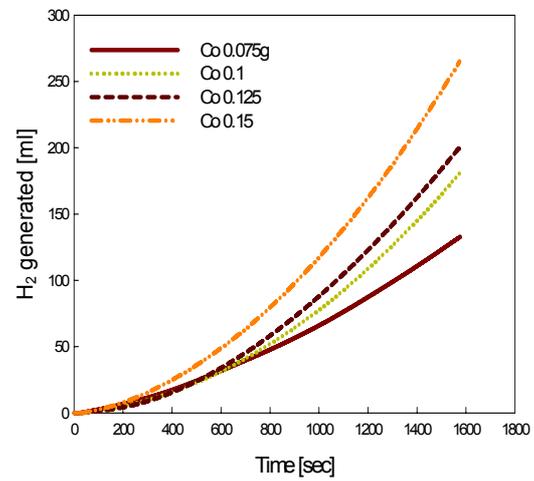


Fig.6 촉매양에 따른 수소발생량
;NaBH4 20%, NaOH 5%, H2O 75% 40g, 20°C