

전기화학적 방법을 이용한 알칼리붕소산화물의 재생에 관한 연구

박은희, 정성욱, 김려경¹, 김성현*
 고려대학교 화공생명공학과, ¹고려대학교 환경시스템공학과
 (shkim@korea.ac.kr*)

**A study on recycling of sodium metaborate
 to sodium borohydride using electrochemical method**

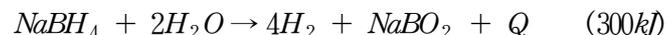
Eun Hee Park, Sung Uk Jung, Ryeo Kyoung Kim¹, Sung Hyun Kim*
 Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University,
¹Department of Environmental System Engineering, Korea University
 (shkim@korea.ac.kr*)

서론

연료전지의 주된 연료로 사용되는 수소는 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.

현재까지 발표된 수소의 저장방법으로는 수소기체를 압축용기에 저장하는 방법과 액화 수소를 이용하는 방법, 활성탄을 이용하는 방법 그리고 수소저장합금을 이용하는 방법 등이 있다. 최근에는 알칼리 붕소수소화물을 이용하여 수소를 저장하는 방법이 활발하게 연구 중이다. 알칼리 붕소 수소화물을 이용한 수소발생은 자동차와 같은 큰 내연 기관 뿐만 아니라 작은 휴대폰이나 노트북에도 적용가능하기 때문에 휴대용 전기 제품이 급증하는 요즘 시대에 적합한 연료라고 볼 수 있다. 알칼리 붕소수소화물을 이용하여 수소를 저장하였을 때 얻을 수 있는 가장 큰 이점은 수소 저장 능력이 지금까지 연구된 다른 방법들보다 높다는 장점이 있다.

또한 알칼리 붕소 수소화물을 이용한 수소 발생은 *pH* 14이상의 염기성 조건에서 촉매에 의해서만 선택적으로 수소를 발생시키는 장점이 있다. 염기성 조건을 위한 방법으로는 알칼리 물질(예를 들어 NaOH, KOH)을 이용하여 저장 효율을 조절 할 수 있다. 염기성 조건에서 NaBH₄를 이용하여 수소 발생 반응을 진행하면 부산물로 NaBO₂와 열이 발생한다.



위의 반응으로 생성된 NaBO₂를 NaBH₄로 환원시키려는 연구 역시 현재 진행 중에 있다. 이 물질의 재생방법 중에서 각광받고 있는 것이 전기화학적 방법과 열화학적 방법이다. 이 중에서 열화학적 재생방법은 고온, 고압 조건과 화학적으로 불안정한 메탈 하이드라이드를 사용하기 때문에 경제적인 면과 안정성 면에서 문제를 일으킬 수 있으므로, 새로운 방법이 요구된다. 본 연구에서는 전기화학적 방법을 이용하여 붕소 수소화물을 재생하는 방법을 찾는 연구를 수행하였다.

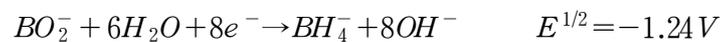
본론

NaBO₂ 20wt% 수용액을 만들어 환원전극을 변화시켜 가면서 순환전압전류법을 시행하였다. 이때 사용한 환원전극은 호일(foil) 형태로 50 × 50 × 0.5mm의 크기와 25 × 25 × 0.5mm의 크기를 사용하였다. 환원전극은 NaBH₄를 이용하여 수소발생실험을 시행하

었을 때, 촉매로서의 역할을 하지 않는 물질을 선정하였다. 이는 NaBO_2 가 전환되어 생성된 NaBH_4 가 다시 산화되는 것을 막기 위해서이다. 이렇게 해서 선정된 환원전극은 Au, Cu, Fe, Pd이다. 산화전극은 주로 흑연 $50 \times 70 \times 8\text{mm}$ 을 사용하였으며, Au를 환원전극으로 사용하였을 경우에만 Sn $50 \times 50 \times 0.5\text{mm}$ 를 사용하였다.

순환전압전류법의 결과를 이용하여 피크가 나타난 전압의 경우 환원전류를 흘려주었을 때 나타난 전압을 고정시켜놓고 두 시간 동안 반응을 진행시켰으며(정전압법), 반응 후 얻어진 최종 용액은 IR 분석법을 이용하여, 반응이 진행되었는지의 여부를 확인하고자 하였다. 또한 Co 촉매를 이용하여 수소발생여부를 이용하여 소듐 붕소 수소화물의 생성을 확인하였다. 각 전극에서 정전압법을 실시한 전압은 아래의 표1로 나타내었다.

생성된 NaBH_4 의 농도를 측정하기 위해 실험 전에 NaBH_4 와 NaBO_2 의 농도비율을 달리해서 NaBH_4 의 농도가 검출되는 최소 농도를 확인하였으며, 실험결과로 얻어진 용액의 IR분석결과와 비교하여 생성된 NaBH_4 의 농도를 알아내려고 하였다.



순환전압전류법의 결과를 이용하여 정전압법을 시행한 이유는 위의 식에서 알 수 있는 바와 같이, 이론적으로 알려져 있는 재생 반응이 일어나는 전압이 -1.24V 로 물 분해 반응이 진행되는 영역이라, 이것을 피하기 위해서였다. 그러나 이 영역에서 우리가 원하는 반응이 진행되지 않았기 때문에 부반응이 일어나더라도 이론 전압의 영역에서 반응을 진행시키기로 하고, 이 영역에서 충분한 전자를 공급하기 위해 전극의 단위 면적당 -0.5mA 의 전류를 흘려주는 정전류법을 시행하였으며 이때 반응은 1시간 동안 진행시켰다.

정전압법의 방법으로 두 시간동안 일정 전압을 걸어 준 이후에, NaBH_4 가 생성된 NaBH_4 의 농도를 측정하기 위해서 IR 분석을 통해서 아주 낮은 농도에서의 NaBH_4 가 검출되는지를 확인해보았다. 또한 Co 촉매를 이용하여 수소 발생여부를 이용하여 NaBH_4 의 생성여부를 확인하였다.

결론

그림 1을 살펴보면, 각각의 환원전극에 따라 순환전압전류법에 의해 나타나는 피크의 수와 위치가 다르다는 것을 알 수 있다. 이 중에서 반응이 일어날 가능성이 높은 전압은 표 1에 나타내었다. NaBO_2 와 NaBH_4 의 농도를 달리해서 IR분석을 한 결과, 파장 2200cm^{-1} 와 1100cm^{-1} 위치에서 NaBH_4 의 흡수피크가 나타나며, NaBH_4 가 1.25 wt% 이상 존재할 경우에만 IR로 검출된다.

각각의 준비된 전극에서 정전압법 전기화학적 실험을 수행한 뒤에, Co 촉매를 이용하여 수소발생여부 확인결과 수소의 발생은 없었으며, IR 분석결과, 정전압 실험 전과 후에 큰 차이를 발견할 수 없었다. 이것은 이때 흘려준 전자의 양이 극히 작기 때문이라고 추정된다.

정전류법 결과 이 때 각 전극에 흐르는 전압은 -1.0V 부근으로 물 분해 반응이 일어나는 전압이다. 실험 결과 부반응인 물 분해 반응이 같이 일어났다. 실험결과 IR 분석을 통해 생성물을 확인해본 결과 앞서 언급한 영역에서 흡수가 이루어지지 않아 NaBH_4 는 생성되지 않았음을 알 수 있다. 그러나 Au/Sn 전극의 경우, 실험전의 용액에서 보이는 IR 결과와 차이를 보이고 있어 다른 물질로 전환되었다는 사실을 확인 할 수 있다. 이번 실험 결과 한 단계로 반응을 거쳐 NaBO_2 를 NaBH_4 로 전환하는 것은 어렵다는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 안정한 물질로 알려져 있는 NaBO_2 를 다른 물질로 변화시킬 수 있다는 사실을 알게

되었으며, 다단계 반응을 거치면 NaBH_4 로의 전환도 어렵지 않을 것으로 예상된다.

감사

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업(고효율 수소 에너지 제조, 저장, 이용 기술개발 사업단)의 연구 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Schlesinger HI, Brown HC, Finholt AB, Gilbreath JR, Hockstra HR, Hydo EK. J Am Chem Soc 1953;75:215.
2. Zhou Peng Li, Bin Hong, Lin, Nobuto Morigasaki, Sejirau Suda, Journal of Alloy and Compounds 2003, 354, 243-247
3. Yoshitsugu Kojima, Tessuya Haga, International Journal of Hydrogen Energy 2003, 28, 989-993
4. Steven C. Amendola, Stefanie L. Sharp-Goldman, M. Saleem Janjua, Michael T. Kelly, Phillip J. Petillo and Michael Binder, Journal of Power Sources, 2000, 85(2) 2000, 186-189

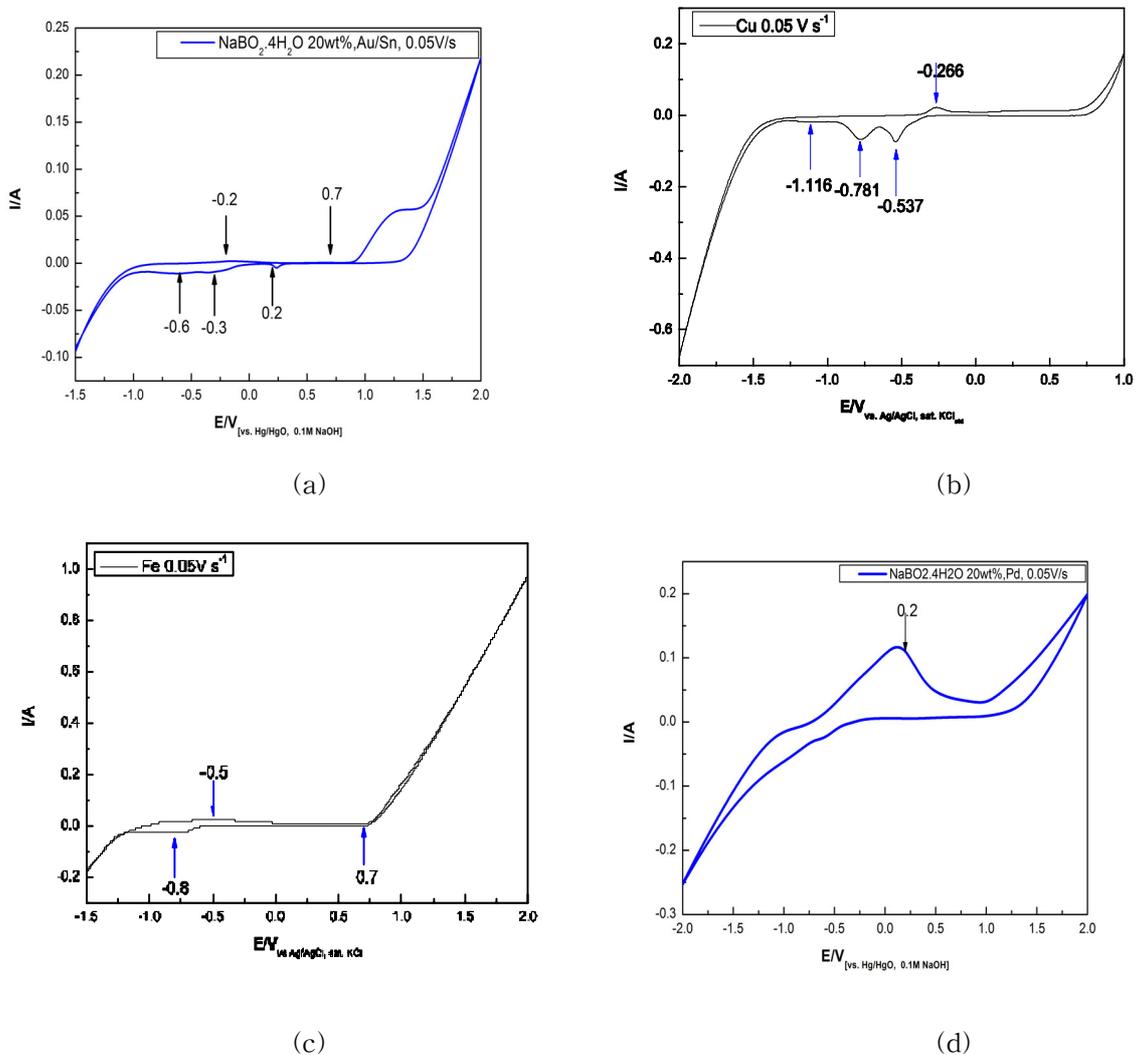


그림 1. Working Electrode (a) gold-tin (b) Copper-graphite, (c) Ion-graphite (d) Palladium-graphite

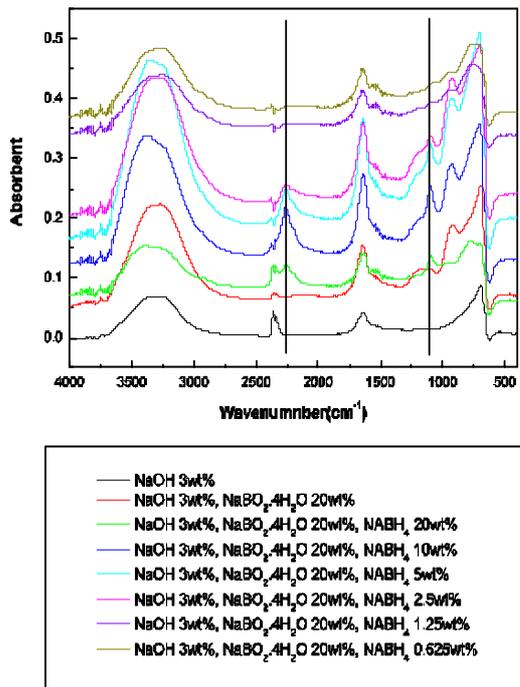


그림2. IR Reference Data

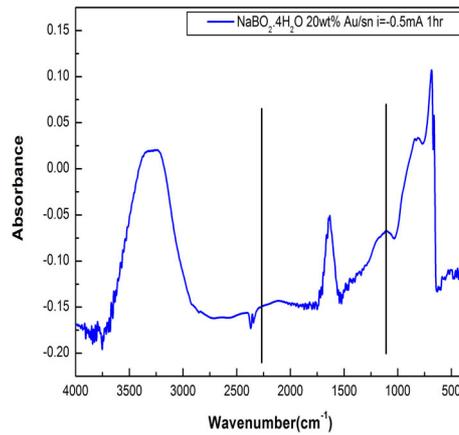


그림3. NaBO₂·4H₂O 20wt% Au/Sn I=-0.5mA/cm²

표1. NaBO₂ 20wt% solution Chronoamperometry

전극	Au/Sn	Cu	Fe	Ni	Pd
전압(V)	-0.2V	-0.781 -0.537	-0.8	0.3	없음