

## 알칼리 NaBH<sub>4</sub> 용액에서 Co-B 촉매를 이용한 수소발생반응에 관한 연구

정성욱\*, 조은애\*\*, 오인환\*\*, 홍성안\*\*, 김성현\*, 남석우\*\*†

\*고려대학교 화공생명공학과, \*\*한국과학기술연구원 연료전지연구센터

## A Study on Hydrogen Generation from Alkaline NaBH<sub>4</sub> Solution Using Co-B Catalysts

SeoungUk Jeong\*, EunAe. Cho\*\*, In-Hwan Oh\*\*, Sunn-Ahn Hong\*\*, Sung-Hyun Kim\*, Suk-Woo Nam\*\*†

\*Dept. of Chemical and Biological Engineering, Korea University

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

### ABSTRACT

For hydrogen generation from aqueous alkaline NaBH<sub>4</sub> solution, Co-B catalyst was prepared by chemical reduction method using NaBH<sub>4</sub> as a reduction chemical. Effects of solution temperature, amount of catalyst loading, NaBH<sub>4</sub> concentration, and NaOH (a base-stabilizer) concentration on the hydrogen generation rate were examined. Compared to Ru catalyst generally used, the low-cost Co-B catalyst exhibited almost comparable activity to the hydrogen generation reaction.

**주요기술용어** : NaBH<sub>4</sub>, Ru, Hydrogen(수소), Catalyst(촉매), PEMFC(고분자전해질 연료전지)

### 1. 서 론

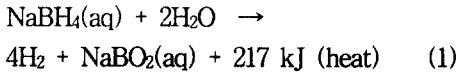
고분자전해질 연료전지를 휴대용 전원으로 활용하기 위해서는 연료인 수소를 저장하고 휴대해야 한다. 현재 수소 저장에는 고압 수소가스로 저장하는 방법, 액체 수소로 저장하는 방법, 금속 수소화물로 저장하는 방법, 화석연료를 개질하는 방법

등이 이용되고 있다. 그러나 이 방법들은 수소 저장 부피, 무게, 안전성, 응답특성 등으로 인하여 휴대용 연료 전지에 적용하기는 어려운 실정이다. 따라서 휴대전원용 고분자전해질 연료전지의 상용화를 위해서는 휴대하기에 적합한 수소 저장 기술의 개발이 선행되어야 한다.

기존의 수소 저장 방식을 대체할 방법 중 하나가 NaBH<sub>4</sub> 수용액을 이용한 수소 저장이다. NaBH<sub>4</sub> 수용액을 이용한 수소 발생 반응은 다음

† Corresponding author : swn@kist.re.kr

과 같다<sup>1)</sup>.



이 반응은 산성이나 중성 용액에서는 촉매 없이도 진행되지만, 강 염기성 조건 ( $\text{pH} > 13$ )에서는 촉매와 접촉했을 때만 진행되어 수소 발생 속도를 조절할 수 있다<sup>2)</sup>. 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 있다<sup>3)</sup>. 수용액으로부터 수소가 발생하므로 수증기가 포함되어 방출되어 별도의 가습 없이도 연료전지에 구동에 필요한 수분 공급이 가능하다.

이러한 여러 가지 장점으로 인해  $\text{NaBH}_4$  를 이용한 수소저장을 연료전지에 적용하기 위한 연구가 진행되어 왔다<sup>2-6)</sup>. 미국의 Millennium Cell에서는 연료전지용 수소공급장치를 개발하여 Daimler-Chrysler 의 연료전지자동차 Natrium®에 탑재하였으며 고성능 boron-chemistry cell에 대한 연구를 진행하고 있다<sup>2,3)</sup>. Thermo power corporation에서도 2000 년에 chemical hydride를 이용한 연료전지 자동차용 수소 공급장치를 개발했다고 발표하였다. 일본의 Kucel에서는  $\text{NaBH}_4$  를 이용한 고성능 수소발생장치와 수소저장 시스템을 연구하고 있다. 국내에서는 한국과학기술원과 한국과학기술연구원에서 수소 발생용 촉매 개발에 관한 연구를 수행하고 있다<sup>4-6)</sup>.

$\text{NaBH}_4$  를 이용해 저장한 수소를 방출시키기 위해서는  $\text{NaBH}_4$  수용액과 촉매를 접촉시켜야 한다. 현재까지의 대부분의 연구에서는 Pt 와 Ru 계열의 귀금속 촉매가 사용되었으나<sup>2-4)</sup>, 가격이 비싸 경제성이 떨어지는 단점이 있다. 비귀금속 촉매로 Ni 과 Co 가 활성을 나타내지만 Pt 나 Ru 에 비해 수소방출 속도가 매우 낮은 것으로 보고되었다<sup>5,6)</sup>. 본 연구에서는 화학적 환원법을 이용하여 기존의 금속 Co 촉매에 비해 높은 활성을 갖

는 Co-B 촉매를 제조하고, Co-B 촉매의 수소방출반응 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 촉매 제조

Co-B 촉매 제조를 위해 전구체인  $\text{CoCl}_2$  (Aldrich Inc.) 1 M 수용액을 제조하였다. 환원제로는  $\text{NaBH}_4$  +  $\text{NaOH}$  수용액을 사용하였다.  $\text{NaBH}_4$  는 물에 용해시켰을 때 촉매 없이도 수소를 발생시키므로 이를 억제하기 위해  $\text{NaOH}$  를 첨가하여 용액을 알칼리 상태로 유지하였다<sup>4)</sup>. 환원용액 제조를 위해 먼저  $\text{NaOH}$  를 증류수에 녹여 수용액의 pH 를 14 이상으로 유지하면서  $\text{NaBH}_4$  를 녹인 후 4 시간 이상 교반하였다. 반응 속도를 조절하기 위해 제조한 1 M  $\text{CoCl}_2$  수용액을 0 °C로 유지하면서  $\text{NaBH}_4$  +  $\text{NaOH}$  수용액을 1 g씩 첨가하여  $\text{Co}^{2+}$  가 환원되도록 하였다. 반응이 완전히 종결된 후 거름종이를 이용해 침전된 분말을 걸러내어 증류수로 세척하였다. 제조된 촉매를 60 °C 질소 분위기에서 건조한 후 200 °C 질소 분위기에서 2 시간 동안 소성하였다. 제조된 촉매는 질소 분위기에서 밀폐 보관하였다.

촉매의 구조와 조성, 표면 형상 및 표면적을 조사하기 위해 X-ray diffraction (XRD), atomic absorption spectroscopy (AAS), scanning electron microscopy (SEM) 및 BET 분석을 수행하였다.

### 2.2 수소 발생 실험

수소 발생 실험에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 1 에 나타내었다. 내부의 온도와 압력을 측정할 수 있는 지름 4 cm, 높이 10 cm의 반응기에  $\text{NaBH}_4$  용액과 촉매를 넣고 수소의 발생량을 MFM (mass flow meter) 으로 측정하였다. 수소 발생반응이 발열반응이므로 반응기 외부에 물 자켓을 설치하여 항온조로부터 냉각수를 순환시켜 용액의 온도를 일정하게 유지하였다. 제조한 촉매

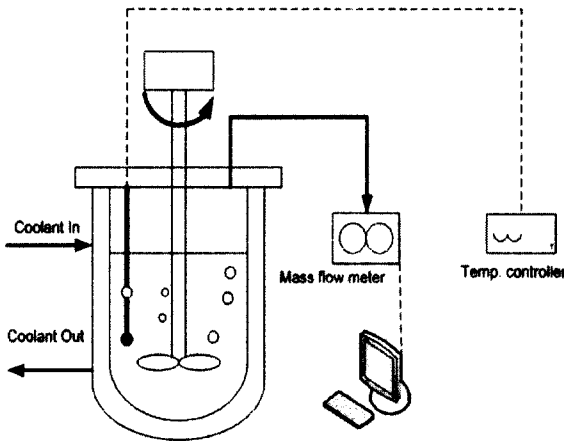


Fig. 1. Experimental setup for the hydrogen generation reaction.

를 이용한 NaBH<sub>4</sub> 수소방출 반응 특성을 조사하기 위해 용액 온도, 촉매 사용량, NaBH<sub>4</sub> 농도, NaOH 농도를 변화시키면서 수소발생속도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 촉매특성

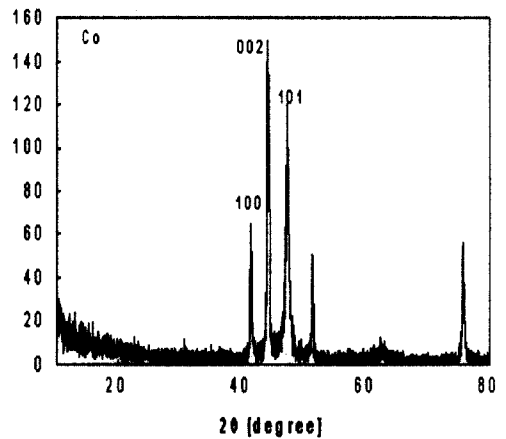
분말형태로 제조한 촉매의 구조를 조사하기 위해 상용 Co 금속분말과 본 연구에서 환원법으로 제조한 Co 촉매에 대해 XRD 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 2 에 나타내었다. 환원법으로 제조한 촉매의 XRD spectrum에서는 Co 금속분말과는 달리 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 피크들이 관찰되었다. 이는 본 연구에서 제조한 촉매는 금속 상태가 아닌 산화물 상태를 의미한다.

Table 1. Element analysis by atomic absorption spectroscopy.

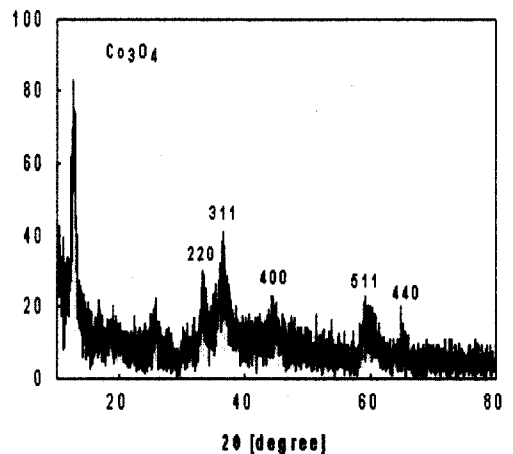
Analysis content (wt% order)							
Fe	Ni	Si	Mg	Mn	P	B	Cu
10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>-3</sup>
Na	Co	Ca	Al	K	Sr	S	Cl
10 <sup>-3</sup>	10 <sup>0</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>

제조한 촉매의 조성을 조사하기 위해 AAS 분석을 수행하였다. Table 1 에 나타낸 것처럼 촉매의 조성이 대부분 Co 와 B 으로 이루어져 있음을 알 수 있다. AAS 분석에서 산소는 검출되지 않는다.

XRD 와 AAS 분석결과로부터 본 연구에서 환원법으로 제조한 촉매는 (Co<sub>x</sub>B<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 와 같이



(a)



(b)

Fig. 2. XRD patterns for (a) Co metal powder and (b) the catalyst prepared by the precipitation method in this work.

표면적은 77 m<sup>2</sup>/g 이었다.

### 3.2 반응온도의 영향

반응온도가 Co-B 촉매의 활성화에 미치는 영향을 조사하기 위해 10~30 °C의 20 wt% NaBH<sub>4</sub> + 5 wt% NaOH 수용액으로부터 수소 발생 속도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. Ru 촉매에서와 같이<sup>4)</sup> 촉매가 활성화되면서 반응속도가 높아진 후 일정해져, 반응속도가 시간에 무관한 0 차 반응임을 알 수 있다. 10 °C에서는 거의 수소가 발생하지 않았으며 용액온도가 20, 30 °C로 증가함에 따라 1,800 초에서의 수소발생속도가 1,200에서 2,500 mL/min·g으로 높아졌다. 20 °C에서 Ru 분말 촉매의 수소발생속도가 약 3,000 mL/min·g임을<sup>4)</sup> 고려할 때 비귀금속 Co-B 촉매의 활성화가 상당히 높음을 알 수 있다.

### 3.3 촉매량의 영향

Fig. 5는 20 °C 20 wt% NaBH<sub>4</sub> + 5 wt% NaOH 용액에서 Co-B 촉매의 양을 달리하며 수소발생속도를 측정된 결과이다. 역시 초기에 반응속도가 높아졌다가 거의 일정한 값을 나타내었는데 촉매량이 많아질수록 최고 반응속도가 높아졌다. 이는 촉매량이 많아질수록 초기 활성화가 활발해 국부적으로 반응열이 제거되지 않고 온도가 올라가기 때문이라고 사료된다. 촉매량을 0.005 g에서 0.05 g으로 증가시켜도 안정화된 이후 수소발생속도는 1,500 mL/min·g으로 거의 일정하였다. 이는 분말형의 촉매이므로 물질전달저항의 영향을 받지 않아, 사용한 촉매량에 상관없이 단위무게당 수소발생속도가 일정함을 의미한다. 따라서 여기에서 발생된 수소를 연료전지에 사용하면 연료전지 스택에서 소모하는 수소량으로부터 수소발생기에 필요한 촉매량을 계산할 수 있다.

### 3.4 NaBH<sub>4</sub> 농도의 영향

Co-B 촉매를 이용해 수소를 발생시키는 경

Co-B의 산화물 형태이거나 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 CoB나 Co<sub>2</sub>B 같은 Co-B 화합물이 혼합되어 있을 것으로 사료된다. 그러나 XRD 분석결과에서 CoB나 Co<sub>2</sub>B의 피크는 관찰되지 않았으므로 Co-B 화합물은 존재하더라도 소량이거나 결정성이 낮은 형태일 것으로 사료된다.

Fig. 3에는 촉매의 SEM 사진을 나타내었다. 비교적 균일한 입자크기의 구형임을 알 수 있다. 질소흡착법을 이용한 BET 분석결과 촉매의 BET

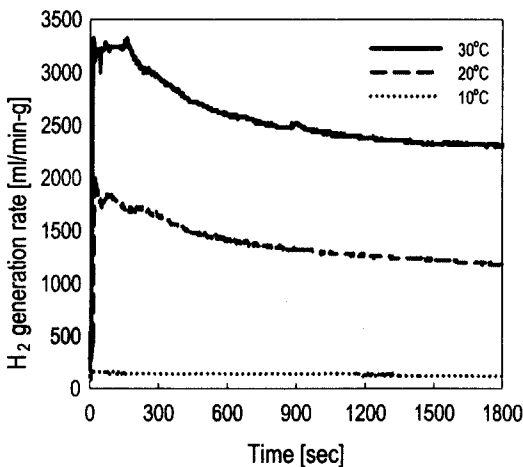


Fig. 4. Effect of temperature on hydrogen generation rate from 20 wt% NaBH<sub>4</sub> + 5 wt% NaOH solution using 0.05 g Co-B catalyst.

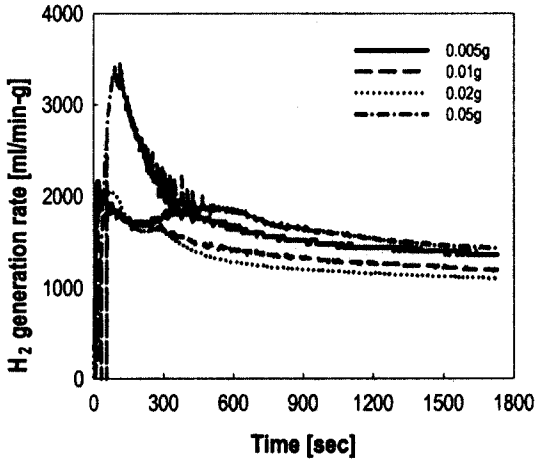


Fig. 5. Effect of catalyst amount on hydrogen generation rate from 20 wt% NaBH<sub>4</sub> + 5 wt% NaOH solution at 20 °C using Co-B catalyst.

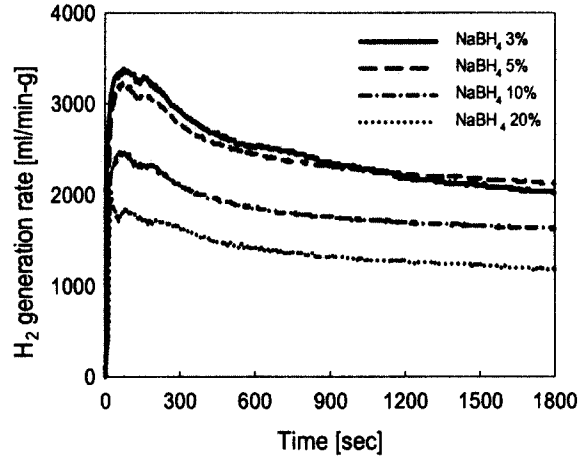


Fig. 6. Effect of NaBH<sub>4</sub> concentration on hydrogen generation rate from x wt% NaBH<sub>4</sub> + 5 wt% NaOH solution at 20°C using 0.05 g Co-B catalyst.

우 최적의 용액조건을 선정하기 위해 NaBH<sub>4</sub>의 농도변화에 따른 수소발생속도를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. NaBH<sub>4</sub> 용액의 농도가 3%와 5%인 경우에는 수소발생속도가 거의 유사하였으나 10, 20%으로 증가시킴에 따라 1,800 초에서 수소발생속도는 2,300 mL/min·g에서 각각 1,900과 1,400 mL/min·g으로 감소하였다. 수소발생속도 감소의 원인은 NaBH<sub>4</sub>의 농도가 높아짐에 따라 용액의 점도가 증가하여 물질전달저항이 증가하기 때문이다. 그러나 Ru 촉매에 비해 NaBH<sub>4</sub>의 농도 증가에 따른 수소의 발생 속도가 적게 감소했는데, 이는 분말형 촉매의 경우 물질전달저항에 대한 민감도가 담지촉매보다 낮기 때문이라고 사료된다<sup>4)</sup>.

### 3.5 NaOH 농도의 영향

Co-B 촉매를 사용한 경우 NaOH의 농도에 따른 발생 속도를 Fig. 7에 나타내었다. NaOH 농도가 1%일 때는 수소발생속도가 1,000 mL/min·g이었으나 NaOH 농도가 3~10%일 때는 약 1,400 mL/min·g으로 높아져, Ru 촉매의 경우

NaOH 농도가 높아짐에 따라 수소발생속도가 감소한 것과는<sup>4)</sup> 반대의 결과를 나타내었다. 이는 Ru 촉매와 Co-B 촉매를 사용하였을 때 수소 발생 기구가 다르다는 것을 의미한다. Ru 촉매를 사용하는 경우 H<sup>+</sup>가 수소 발생 기구에 관여하여 OH<sup>-</sup> 이온농도가 높아지면 생성된 H<sup>+</sup>가 OH<sup>-</sup>과 재결합하여 수소발생속도가 감소할 것으로 사료된다. 반면, Co-B의 경우에는 OH<sup>-</sup>가 수소 발생 반응에 관여하여 OH<sup>-</sup> 이온농도가 높아질수록 수소발생속도가 높아진 것으로 예상된다. 이러한 현상은 본 연구에서 제조한 Co-B 환원 촉매 뿐만 아니라 Fig. 8에 나타낸 것처럼 Co 금속 촉매를 이용한 경우에도 관찰되었으며 Ni 촉매에 대해서도 보고된 바 있으나 아직까지 정확한 기구는 규명되지 못하고 있다<sup>7)</sup>. 향후 추가 연구를 통해 수소발생반응 기구를 규명할 계획이다.

### 3.6 수소 발생 능력

Fig. 9는 5 wt% NaBH<sub>4</sub> + 5 wt% NaOH 수용액으로부터 수소발생이 완료될 때까지 수소발생속도와 수소발생량을 측정한 결과이다. 5 wt%

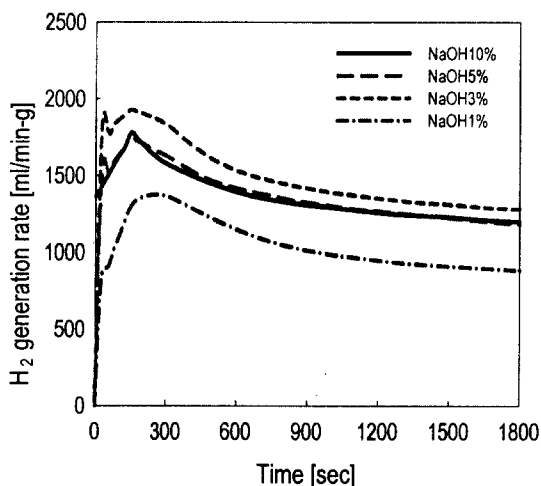


Fig. 7. Effect of NaOH concentration on hydrogen generation rate from 20 wt% NaBH<sub>4</sub> + x wt% NaOH solution at 20 °C using 0.05 g Co-B catalyst.

NaBH<sub>4</sub> 용액으로부터 이론적으로 얻을 수 있는 수소의 부피는 20 °C에서 5.07 L 이나, 본 연구에서 최종적으로 얻은 수소의 부피는 4.77 L로, 이론적인 양의 94 % 가 방출되었음을 알 수 있다.

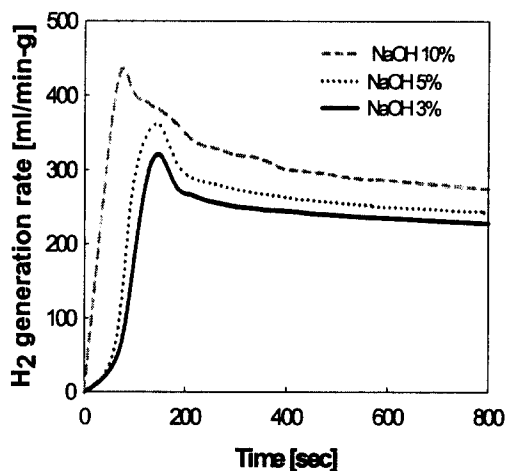


Fig. 8. Effect of NaOH concentration on hydrogen generation rate from 20 wt% NaBH<sub>4</sub> + x wt% NaOH solution at 20 °C using 0.05 g Co metal powder.

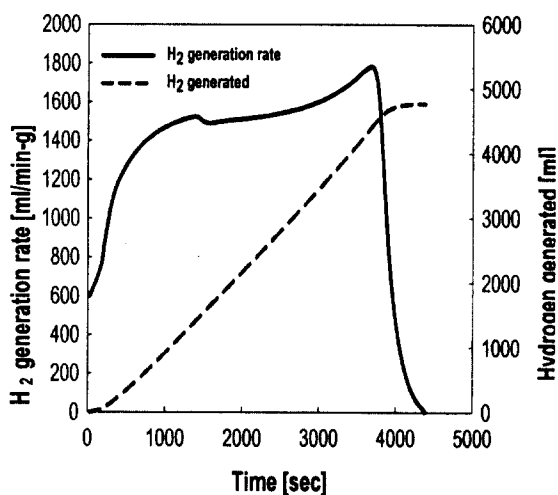


Fig. 9. Hydrogen generation rate and volume from 5 wt% NaBH<sub>4</sub> + 5 wt% NaOH at 20 °C.

수소의 발생 속도를 보면 초기에 수소발생속도가 급격히 증가하는데 이는 촉매가 활성화되는 영역이며, 이후 수소발생 속도가 거의 일정하게 유지되다가 다소 증가한 후, 반응물이 모두 소모되면서 수소발생반응이 종결된다. 시간이 지남에 따라 수소 발생속도가 다소 증가한 것은 반응이 진행되면서 pH가 증가하였기 때문으로, NaOH의 농도가 높아질수록 수소발생 속도가 증가한 것과 일치한다.

#### 4. 결 론

알칼리 NaBH<sub>4</sub> 수용액을 이용한 수소 방출 반응용 촉매를 화학적 환원법으로 제조하였다. 제조한 촉매는 Co-B 산화물 또는 Co-B 화합물로서, 1,000 ml/min · g 이상의 수소발생속도를 나타내었다. 이는 Ru 촉매에 비해 30~50 %의 높은 활성을 갖는 것으로 본 연구에서 제조한 Co-B 촉매가 고가의 Ru 촉매를 대체할 수 있을 것으로 기대된다. Co-B 촉매를 이용해 용액온도, 촉매량, NaBH<sub>4</sub> 농도, NaOH 농도에 따라 수소발생속도를 측정하였다. 수소발생은 시간에 따라 반응속도가 일정하게 유지되는 0 차 반응이었다. 수소발생 속

도는 용액온도가 높아짐에 따라 증가하였으며, 사용하는 촉매량에 비례해 증가하였다. NaBH<sub>4</sub>의 농도가 증가함에 따라 수소의 발생속도는 감소하였는데, 이는 용액의 점도 증가에 기인한다고 사료된다. NaOH의 농도가 높아짐에 따라 수소발생속도는 증가하였다. 알칼리 NaBH<sub>4</sub> 수용액을 이용한 수소발생 반응은 반응이 진행되면서 pH가 높아지므로 시간이 지남에 따라 자발적으로 수소 발생속도가 증가하였다.

### 참 고 문 헌

- 1) H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt, J.R. Gilbreath, H.R. Hockstra, and E.K. Hyde : "Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen", 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 : "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solution and Ru Catalyst", 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 : "A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst", Int. J. Hydrog. Energy, 25(2000) 969.
- 4) 정성욱, 조은애, 오인환, 홍성안, 김성현, 서용교 : NaBH<sub>4</sub>를 이용한 수소발생반응의 촉매에 관한 연구", 한국수소 및 신에너지 학회 논문집, vol. 14, No. 2, p. 70.
- 5) J.-H. Kim, H. Lee, S.-C. Han, H.-S. Kim, M. -S. Song, J.-Y. Lee, : "Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance". Int. J. Hydrog. Energy, vol. 29, 2004, p. 263.
- 6) I. -H. Oh, S. K. Park, E. A. Cho, H. Y. Ha, and S. -A. Hong, "Characteritics of the Monopolar Type Small Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell for Portble Sources", 1st International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, 2003.
- 7) D. Hua, Y. Hanxi, A. Xingping, C. Chuansin : "Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst". Int. J. Hydrog. Energy, vol. 28, 2003, p. 1095.