

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “ 붕소 수소화물을 이용한 수소 공급 장치 개발”과제 (세부과제 “ 붕소 수소 화물을 이용한 수소 공급 장치 개발”) 의 보고서로 제출합니다.

2009 . 5.

주관연구기관명 : 삼성엔지니어링(주) 기술연구소

주관연구책임자 : 유 용 호

연 구 원 : 구 재 회	연 구 원 : 문 경 진
연 구 원 : 임 명 훈	연 구 원 : 이 조 영
연 구 원 : 이 상 규	연 구 원 : 최 필 선
연 구 원 : 김 용 수	연 구 원 : 황 재 동
연 구 원 : 오 지 현	연 구 원 : 이 진 영
연 구 원 : 박 태 희	연 구 원 : 박 재 홍
연 구 원 : 노 재 은	연 구 원 : 최 지 형
연 구 원 : 김 보 람	연 구 원 : 김 상 엽
	연 구 원 : 손 명 응

보고서 초록

과제관리번호	B - 6 - 1	해당단계 연구기간	2006. 5. 1 - 2009. 3. 31	단계 구분	(2단계) / (총3단계)
연구사업명	중 사업명	21C 프론티어연구개발사업			
	세부사업명	고효율수소에너지제조·저장·이용기술개발사업			
연구과제명	세부(단위)과제명	붕소 수소화물을 이용한 수소 공급 장치 개발			
연구책임자	유 용 호	해당단계 참여연구원수	총 : 48 명 내부 : 27 명 외부 : 21 명	해당단계 연구비	정부: 495,000 천원 기업: 495,000 천원 계: 990,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	삼성엔지니어링(주) 기술연구소		참여기업명	삼성엔지니어링(주)	
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구					
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	120
<p>- 붕소 수소화물을 이용한 수소 저장 기술은 전 세계적으로 연구 초기 단계이며, 연료전지 시장의 확대와 더불어 급속한 성장이 예상된다.</p> <p>- 수소를 안전하게 공급하기 위해 상온/상압 범위 내에서 시스템이 유지되도록 하는 기술을 개발하여 특허를 출원하여 기술의 선점을 이루었다.</p> <p>- 수소 발생 방법으로 새로운 수소 발생 메커니즘인 열 사이편 효과를 개발하여 이를 시스템에 적용하였으며, 이로 인하여 추가로 공급되는 전력량을 최소화 하였다.</p> <p>- 기존에 개발되었던 귀금속 촉매와 성능은 비슷하나 가격 면에서 경쟁력 있는 금속산화물 촉매를 개발하여 시장진입에 유리하도록 하였다.</p> <p>- 또한 개발한 기술 개발을 통하여 2 liter/min.H₂급 수소 공급 시스템의 시작품을 개발하여 구동하였으며, 10 liter/min.H₂급 수소 공급 시스템도 설계 제작하여 시운전을 완료 하였다.</p>					
색인어 (각 5개 이상)	한 글	붕소수소화물, 수소저장, NaBH ₄ , 연료전지, 수소공급			
	영 어	sodium borohydride, hydrogen storage, fuel cell, hydrogen supply, chemical hydride			

요 약 문

I. 제 목

붕소 수소화물을 이용한 수소 공급 장치 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 연료전지의 개발과 더불어 수소 저장 및 공급 시스템에 대한 수요가 증가하고 있는 상황임
- 그러나 연료인 수소의 저장과 공급 문제는 고분자 전해질 연료전지의 상용화를 위해 반드시 해결해야할 기술적 과제임.
- 새로운 수소 공급 시스템은 소형 및 중, 대형 시스템에 다양하게 사용될 수 있어야 하고, 수소라는 물질 특성상 안정성이 가장 큰 문제임.
- 현재 금속수소화물이나 화학수소화물 형태, 또는 고압가스나 액화 수소 형태로 저장하는 방법이 개발되고 있으나, 에너지밀도, 가격, 안정성, 수소 발생 속도 등을 고려했을 때 화학수소화물이 다른 방법에 비하여 에너지 밀도, 취급성, 환경친화성 등에서 매우 유리함
- 붕소 수소화물을 이용한 수소 저장 기술은 기존의 수소 저장 기술을 대체 할 수 있는 유망한 기술로 부각되고 있음
- 이동용 전자제품(휴대폰/PDA, 디지털카메라/캠코더, 노트북 PC, 방송용 카메라, 일반 및 군사용 이동전원 등)의 전원으로 사용되고 있는 리튬계 2차전지를 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)가 점진적으로 대체할 것으로 예상.

○ 붕소 수소화물의 경우도 연료전지 시장과 같은 시기에 형성될 것으로 예상되며, NaBH₄ 기준으로 2015년 0.5조원 이상의 시장 형성이 예상되어 현재의 기술 개발이 앞으로의 시장선정에 유리할 것으로 판단됨.

○ 2005 년 이후 선진 각국의 환경보호정책에 따라 무공해 또는 저공해 자동차에 대한 수요가 급증할 것으로 예상되며, 2010 년 미국 내 무공해자동차 의무판매 대수의 50 %를 연료전지자동차가 점유할 것으로 예상됨.

○ 휴대용 기기의 성능이 향상되고 기능이 다양해짐에 따라 소모 전력이 급속히 증가하고 있으며, 이에 따라 현재 사용하고 있는 이차전지로는 충분한 사용 시간을 확보하지 못할 것으로 예상됨.

○ 군사용 및 비상전원용 기기의 경우 그 특성상 오랫동안 저장되었다가 순간적으로 사용되어야 하므로 기존의 2차전지를 이용한 방법은 많은 문제점으로 제기되어 왔다.

○ 환경보호와 휴대용기기의 성능·기능에 대한 요구를 충족시키기 위해서 그리고 군사용등 특정 분야의 용도로 연료전지가 이용이 보편화될 것이며, 이에 따른 수소 공급 시장도 확대 될 것이다.

○ 수소 공급 분야도 친 환경적이고 안정성이 문제로 대두될 것이며, 이는 경제적 문제와 함께 기술의 가장 큰 장점으로 부각될 것이다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

구분	세부목표	연구내용 및 범위
1년차	<ul style="list-style-type: none"> • 특허 전략 수립 • 수소 발생 기구 규명 • 2liter/min.H2급 수소 공급 장치 설계 	<ul style="list-style-type: none"> · 연료전지 응용분야 조사 (mW급~kW급) · 특허문헌 조사 및 특허 기술 분류-특허맵 작성 · 붕소 수소화물을 이용한 수소 저장과 공급 메커니즘 연구 · 2liter/min.H2급 수소 공급 장치 설계
2년차	<ul style="list-style-type: none"> • 수소 발생 촉매 기술 확립 • 2liter/min.H2급 수소 공급 장치 제작 • 10liter/min.H2급 수소 공급 장치 설계 	<ul style="list-style-type: none"> · 2liter/min.H2급 수소 공급 장치 제작 - 시스템 온도/압력 범위 설정 · 2liter/min.H2급 수소 공급 장치 실험 및 실증 · 소형 수소 공급 장치 모듈화 · 10liter/min.H2급 수소 공급 시스템 예비 실험 · 10liter/min.H2급 수소 공급 장치 설계
3년차	<ul style="list-style-type: none"> • 수소 발생 촉매 최적화 • 수소 발생 단위 반응기 최적화 • 대형 수소 발생 시스템 구축 	<ul style="list-style-type: none"> · 10liter/min.H2급 연료전지 성능 테스트-연료전지 조건 도출 및 수소 공급 장치 제작-공정조건 도출 · 10liter/min.H2급 수소 공급 장치 모듈화 · 중형 연료전지 연계 시스템 구축-상호 연결 변수 도출
1단계 (종합)	<ul style="list-style-type: none"> • 2liter/min.H2급 수소 공급 장치 제작 • 대형 수소 공급 장치 시스템 구축 • 수소공급 시스템 에너지 밀도 확보 	<ul style="list-style-type: none"> · 특허문헌 조사 및 특허 기술 분류-특허맵 작성 · 2liter/min.H2급 수소 공급 장치 실험 및 실증 · 10liter/min.H2급 수소 공급 장치 모듈화 · 수소 공급 시스템 가용 에너지 밀도 확보

IV. 연구개발결과

1. 연구개발성과의 질적 우수성

○ 수소에너지의 활용 가능한 기술 개발과 연료전지의 상용화를 앞당기기 위한 노력으로 수소의 저장과 이용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 기존의 수소 저장 방법은 여러 가지 기술적 한계가 있어 그 용도가 제한적이었다.

○ 이에 본 연구에서는 새로운 수소 저장 물질인 붕소 수소화물을 이용하여 수소 저장 및 이용을 동시에 해결할 수 있는 연구를 진행 하였다.

○ 본 연구에서는 기술적 선점을 위해 특허 및 기술 동향을 통해 현재의 연구 개발 상황을 파악하여 기술적 수요를 충족시키고자 하였다.

○ 수소 저장 및 공급 시에 100°C이하 1kG 이하로 유지될 수 있는 시스템을 개발하여 안전하게 수소를 공급할 수 있는 기술 보유하였으며, 특허 출원을 통하여 기술의 선점을 이루도록 하였다.

○ 수소 발생 촉매의 개발을 통하여 붕소 수소화물을 이용한 저장된 수소를 원하는 시간에 필요한 만큼의 양을 공급 할 수 있도록 촉매의 제조법, 내구성, 연속성 등의 기술을 확보하였다.

○ 이렇게 개발된 수소 발생 시스템은 향후 연료전지의 상용화시에 큰 파급효과를 가질 것으로 전망된다.

2. 대표적 연구개발성과

○ 특허 동향 분석

현재 기술의 위치와 방향의 재설정 및 확인을 위해 특허 동향 분석을 수행하였으며, 연도별/기술별/출원인별 분석을 통하여 경쟁기술의 상황과 확보해야 할 기술에 대해 파악하였음.

- 새로운 수소 발생 기구 확보

기존에 개발되었던 batch 형태의 반응기는 수소 변환율의 한계 및 다른 문제점을 노출하여 새로운 수소 발생 반응 메커니즘을 개발하였음. 열싸이펀 효과를 이용한 반응기구는 열에 의한 순환이 이루어져서 에너지 효율 면에서 장점이 있음.

- 2 liter/min.H₂ 급 수소 발생 시스템 시제품 개발

새로운 수소 발생 기구를 응용하여 2 liter/min.H₂급 수소 발생 시스템 개발 완료. 시스템 온도는 100°C이하, 압력은 1kG이하에서 작동 되도록 설계되어 안정적이고 일정한 수소를 공급할 수 있음.

- 10 liter/min.H₂ 급 수소 발생 시스템 설계 기술 확보

2 liter/min.H₂급 수소 발생 시스템의 scale-up 하여 대용량 수소 공급 시스템의 설계 기술을 확보 하였음.

- 수소 발생 촉매 최적화

금속산화물을 이용하여 독자적인 촉매를 개발하여, 그 특징 및 성능에 관한 자료를 확보하였음. 최대 규모임

V. 연구개발결과의 활용계획

1. 국내외 시장 현황 및 전망

- 본 연구는 수소를 저장하여 안정하게 수소를 공급하는 기술로 가장 큰 수요처는 연료전지용으로 전망된다.
- 연료전지의 수소 공급원으로 사용될 경우 연료전지 상용화 시점과 맞물려 상용화 될 것이다.
- 소형연료전지 세계시장은 2015년에는 2조원으로 급성장할 것으로 예상되며, 붕소 수소화물의 경우는 2015년 0.5조원 이상의 시장 형성이 예상된다.

2. 향후 실용화 및 활용계획

- 시장 성장단계는 연료전지 상업화 후에 붕소 수소화물 시스템의 적용 및 인프라 확보가 이루어지면 본격적인 시장이 형성될 것으로 전망된다.
- 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)를 이용한 모든 응용제품 (노트북, 스쿠터, UPS, 각종 가전기기, 자동차 등) 적용 가능하므로 그 가능성은 크다고 하겠다.
- 화학수소화물로 저장된 수소를 방출시키는 고성능 촉매를 개발하고, 촉매 담지 및 지지 기술을 개발하여 시스템 실용화 기술 개발에 기여할 것이다.
- 연료전지용 수소공급 시스템의 기술의 license를 확보하여 연료전지가 상용화되었을 때 수소 공급 기술을 선점할 수 있다.
- 특허 출원 건수가 9건, 등록 건수가 10건에 달하는 등 핵심기술의 선점으로 기술료 수익도 기대할 수 있으며, 해외 경쟁 기술과도 대등하게 되었다.
- 수소 공급 시스템의 경우, 단위 수소 발생량별로 시스템을 모듈화 하여 다양한 범위의 수소 공급 시스템에 쉽게 변화시킬 수 있다.

S U M M A R Y

In modern society, hydrogen is one of the important chemicals, which is largely utilized in chemical industries. Moreover, technologies utilizing hydrogen as clean energy have paid much attention since they are expected to solve several problems related with energy and environment. In this regard, fuel cells using hydrogen as a primary fuel source have been under development.

A fuel cell, similar to a battery, is a electrochemical device which is operated by hydrogen and oxygen. Energy obtained upon a reaction of hydrogen and oxygen is directly converted into electric energy.

In general, hydrogen is stored in the form of compressed or liquefied H_2 . It is also stored in bimetallic alloys, and on activated carbon or carbon nanotubes. However, all these methods are not suitable for portable applications due to the low volumetric and gravimetric densities in hydrogen storage as well as potential safety issues.

Among a variety of hydrogen storage materials, sodium borohydride ($NaBH_4$) is a promising candidate since it is safe substance holding high hydrogen contents (10.8wt.%). Additional benefits of using $NaBH_4$ is that its byproduct is environmentally benign. Hydrogen generated by catalytic hydrolysis from $NaBH_4$ can be easily supplied to PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell), which provide power to operate portable electronic devices.

In this research project, our main goal is to develop an efficient hydrogen storage and supply system in which sodium borohydride is

used as fuel. In this project, safety and constant hydrogen flow rate are of great importance for designing the system.

The outline of this report is listed below;

- A. Physical and chemical properties of sodium borohydride
- B. A new mechanism for hydrogen generation
 - Thermosiphon system
 - Amino acid system
- C. Development of hydrogen generation catalyst
 - Catalysts based on metal oxide are developed
 - Development of the process for the catalysts making
- D. Design of hydrogen generation system
 - Optimization system
 - Proto-type system test

The hydrogen generation system was designed based on the simulation test of hydrogen generation experiments.

Out newly developed hydrogen generators (with flow rate of 2 liter/min.H₂ and of 10 liter/min.H₂) supplies high purity H₂ gas from aqueous solutions of sodium borohydride.

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction	14
Section 1. Importance of the project	14
1. Importance of the project	14
2. Economical aspect of the project	16
3. Technology of the project	19
4. Current status of the project	22
Section 2. Goal of the project	23
Section 3. Procedure of the project	24
1. Procedure of the project	24
2. Roadmap of the project	25
Section 4. Results of the project	26
Chapter 2. Current status of the technology	30
Section 1. Current status of the technology	30
1. Introduction	30
2. Domestic technology	32
3. International technology	32
Chapter 3. Contents of the project and results	35
Section 1. Properties of NaBH ₄	35
1. Introduction	35
2. Physical and Chemical properties of NaBH ₄	43
Section 2. Analysis of Patents	47
1. Trend of patents	47

2. Analysis of applicants	49
3. Technology classification	51
Section 3. Mechanism of the hydrogen generation	61
1. Introduction	61
2. Batch type system	64
3. Thermosiphon system	67
4. Amino acids system	76
Section 4. Catalysts for hydrogen generation	82
Section 5. Design of hydrogen generation system	93
1. System optimization	93
2. Moisture trap system	105
3. Proto type system	107
Chapter 4. Accomplishment of project purpose	111
Chapter 5. Proposals for application	114
Chapter 7. Oversea advanced scientific information	116
Chapter 7. Reference	119

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	14
제 1 절 연구개발의 필요성	14
1. 연구개발의 필요성	14
2. 사회 경제적 중요성	16
3. 기술적 측면	19
4. 현 기술 상태의 취약성	22
제 2 절 연구 개발 목표 및 달성도	23
제 3 절 추진전략 및 방법	24
1. 추진 전략	24
2. 연구개발 추진체계	25
제 4 절 연구개발 결과물	26
제 2 장 국내외 기술개발 현황	30
제 1 절 연구개발 현황	30
1. 현재까지의 연구개발 실적	30
2. 국내 기술개발 현황	32
3. 국외 기술개발 현황	32
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	35
제 1 절 문헌 조사 및 NaBH ₄ 의 특성	35
1. 수소의 저장 기술	35
2. Sodium borohydride 물리적, 화학적 특성	43

제 2 절 특허 동향 분석	47
1. 전체 연도별 특허 현황	47
2. 출원인 분석	49
3. 기술별 분류	51
제 3 절 수소 발생 메커니즘 연구	61
1. 이론적 배경	61
2. Batch type system	64
3. 열 사이편 시스템	67
4. 아미노산을 이용한 수소 발생 메커니즘	76
제 4 절 수소 발생 촉매	82
제 5 절 수소 공급 시스템 설계	93
1. 시스템 최적화 실험	93
2. 수분 제거 장치 비교	105
3. 시제품 제작	107
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	111
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	114
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	116
제 7 장 참고문헌	119

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구 개발의 필요성

1. 연구개발의 필요성

21세기는 에너지와 환경 부분이 국가 경쟁력과 삶의 질을 좌우하는 시대이다. 우리나라는 에너지 해외 의존도가 97% 수준으로 매년 약 100조원 정도의 에너지를 해외에서 수입하고 있으며, 산업의 발전과 함께 에너지 수입액이 증가하고 있는 추세이다.

이러한 에너지 문제를 해결하기 위한 방안으로 대체에너지 개발이 있다. 하지만 대체에너지로 사용되기 위해서는 시간과 장소에 제약이 없고, 효율이 높으며, 친환경적 무한에너지로써 사용이 가능해야 한다고 봤을 때 현실적으로 가장 가능성이 높은 대체에너지는 수소에너지이다.

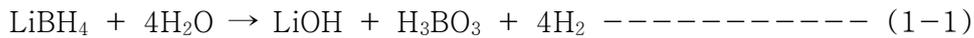
수소는 화학제품의 원료 및 화학공장의 공정가스로 널리 사용되고 있으며, 현재 화석연료의 가격상승이나 고갈 현상을 통해 예상할 때 궁극적인 미래의 대체에너지원 또는 에너지 매체로서 각광받고 있다. 이는 현재의 에너지시스템에 이용되는 화석연료가 사용 후 NOx, SOx, 분진 등과 같은 오염물질을 배출하여 지구의 환경을 오염시키고 있을 뿐만 아니라 최근에는 화석연료 연소에 따라 배출되는 이산화탄소의 농도의 증가로 지구온난화의 우려를 가중시키고 있기 때문이다. 현재 또 다른 대체에너지원인 원자력은 그 사용과정이나 방사선오염에 대한 문제점이 야기되고 있어, 이들 에너지원의 지속적인 사용이 지구 생태계를 파괴시킬 수 있다는 우려의 목소리도 있음이 현실이다.

수소에너지는 소형에서 대형까지 모든 시스템에 적용이 가능하며, 효율이 우수한 연료전지를 이용하므로 화석 연료 연소에 의한 엔진 구동 시스템보다 훨씬 더 효과적이다. 또한, 대체에너지로서 수소의 이용은 고갈되어 가는 화석연료를 대신한다는 장점과 더불어 대기오염 및 지구온난화 방지 등 친환경적 측면에서도 큰 장점을 가지고 있다. 수소에너지 및 관련 기술 수준은 아직 개발 단계이기 때문에 기술적, 경제적 측면에서 많은 문제점을 가지고 있지만 기술의 전망이 밝다.

수소에너지는 크게 생산, 저장, 활용의 세 가지 분야로 나눌 수 있다. 이러한 수소를 에너지원으로 이용하기 위해서는 수소제조기술 개발뿐만 아니라 수소저장기술의 개발 또한 매우 중요함에도 저장 분야에 대한 연구가 가장 미비한 상태이다. 현재 수소저장 방법으로는 액체수소저장방법, 기체저장법, 수소저장합금을 이용한 고체저장법 등이 이용되

고 있으나 기술성, 안정성 및 경제성 면에서 각각의 문제점을 가지고 있다. 상용화 수준에 있는 기술은 고압 기체 수소 저장뿐이나 300~500 atm 이상 고압을 사용하므로 안전성, 고가의 저장 용기, 수소 충전 방법 등의 해결해야 할 문제점들이 아직 많은 상태이다. 수소저장용기는 안전하고 많은 양의 수소를 저장할 수 있어야 하는 점을 들 수 있다. 특히 수소를 자동차 등의 차량용으로 이용하기 위해서는 저장용기가 가볍고, 크기가 작아야 하며, 경제적이어야 하는데 이를 해결할 수 있는 방법으로 최근 보로하이드라이드계(BH₄⁻) 수소화물(Metal tetrahydroborate)을 이용한 수소저장 및 방출시스템이 연구되고 있다. 이러한 보로하이드라이드계 수소화물은 알칼리 붕소 수소화물이라고도 하며, 알칼리 붕소 수소화물을 이용한 수소 저장 기술은 전 세계적으로 연구 초기 단계이고 연료전지 시장의 확대와 더불어 급속한 시장 성장 예상되는 연구 시점에 있다.

보로하이드라이드계 수소화물에는 LiBH₄, KBH₄, NaBH₄ 등이 있으며 이들은 10.8 wt.%H 이상의 큰 수소저장용량을 지니고 있으며, 가수분해 반응 (hydrolysis)을 통하여 물로부터 전체 수소발생량의 절반을 얻는다.



또한 보로하이드라이드계(BH₄⁻) 수소화물은 알칼리 용액에 녹여서 안전한 수소의 저장 및 운반이 가능하며 수소를 발생시키고자하는 경우에 촉매와 접촉을 통하여 수소를 발생시킬 수 있기 때문에 수소발생의 조절이 매우 용이하다는 장점을 지니고 있다. 이러한 보로하이드라이드계 액체연료는 높은 수소저장용량 및 시스템의 안정성(낮은 반응열, 알칼리 용액내의 액체상태 저장), 시스템의 소형화 및 단순화, 그리고 수소발생 속도 및 발생량의 조절이 매우 용이하다는 점 등이 큰 매력으로 작용하여 현재 연료전지 자동차 등의 수소공급장치로서 활발하게 연구가 진행 중이다. 따라서 이러한 보로하이드라이드계 액체연료의 hydrolysis 반응을 통한 수소의 저장 및 방출 시스템 기술은 최근 해외의 몇몇 연구기관에서 연료전지 자동차의 수소공급장치로 연구가 진행되고 있다. 또한 붕소 수소화물은 수소 저장 용량으로 대표되는 기술성 및 원료 물질의 경제성이 우수하여 미래에 가장 유망한 수소 저장 기술로 예측되고, 운송과 저장에 있어서 기존의 석유 관련 인프라를 그대로 사용할 수 있으며, 소량으로는 상온, 상압 조건에서 간단히 저장하여 사용가능하며, 재생도 가능해 원료가 부족한 우리나라에 적합한 기술이다. 붕소 수소화물 제조(재생) 공정 및 수소 공급 장치 기술의 확보는 국가적 차원의 에너지 대책과 동시에 미래 기술 선점 측면에서도 매우 중요하고 하겠다.

최근 저장 기술 중에서 안전성과 효율성이 높고, 운송 및 저장 비용이 낮은 붕소 수소화물을 이용한 저장 기술이 미국과 일본을 중심으로 활발히 연구되고 있으며, 2008년

이후 형성될 것으로 보이는 연료전지의 수소 공급원으로 가장 현실성 있는 기술로 예상되고 있어 국내 연구진에 의한 기술 개발이 시급한 실정이다. 그러나 아직까지 국내에서는 체계적으로 연구가 이루어지지 않고 있으며, 이론적인 정립도 거의 되어있지 않다.

붕소 수소화물은 제조 방법 및 응용 기술이 개발되어 있긴 하나 아직은 기초적인 수준이다. 시스템의 경제성을 위해서는 수소의 방출에 있어서 효율이 높으며, 저가(low cost)인 촉매의 개발이 필수적이라 할 수 있지만 아직까지 귀금속(Pt, Ru)을 이용한 연구만이 수행되어져 왔을 뿐 이와 같은 연구는 보고된바가 없다. 그리고 반응의 부산물인 NaBO_2 를 재활용하는, 즉 다시 NaBH_4 로 되돌리는 recycling에 관한 연구도 아직까지 이론적인 가능성에 대한 언급 뿐 구체적인 실증 데이터는 거의 보고되지 않고 있는 실정이다.

본 과제에서 수행하고자 하는 알칼리 붕소 수소화물을 이용한 수소 저장 방법은 기존의 고압 기체 수소 저장 방법이나 저온 액체 수소 저장 방법보다 안전하고 높은 저장 효율을 가지며, 최근 꾸준한 연구가 진행되고 있는 탄소 나노 재료나 수소 저장 합금 등에 의한 수소 저장 방법 등과 비교해 보았을 때에도 모든 측면에서 경쟁력이 있는 기술로 평가되고 있어 미래 유망 기술의 선 확보 차원에서도 과제 추진 필요성은 매우 크다고 하겠다.

2. 사회 경제적 중요성 [1]

화석연료를 대체할 에너지원으로서 우리가 앞으로 마음 놓고 의존할 수 있는 에너지원은 태양에너지와 수소에너지로서 특히 수소에너지는 3E (Ecological, Energetic, Economic) 에너지라고 불리며 차세대 에너지원으로 가장 중요한 위치에 있다. 수소에너지란 수소를 연소시켜서 얻는 에너지이며, 수소를 태우면 같은 무게의 가솔린보다 3배나 많은 에너지를 방출한다. 따라서 수소는 전기에너지와 함께 현재의 에너지시스템을 유지할 수 있는 에너지 매개체이다. 수소에너지의 장점은 다음과 같이 요약할 수 있다.

가. 수소에너지는 공해물질이 배출되지 않아 대체에너지의 가장 이상적인 형태이다.

나. 수소를 얻을 수 있는 원료인 물이 풍부하게 존재하고, 여러 가지의 1차 에너지를 사용하여 제조할 수 있다. 따라서 자원적 제약을 받지 않는다.

다. 수소가 연소되거나 전기로 변환되어 산출된 물은 환경에 완전 무해하고 다시 사용이 가능하다.

라. 수소에너지 시스템은 다양한 에너지로부터 생산되어 저장, 수송되고, 전기적 이용, 산업, 비행기, 공장 등에서 사용이 가능하다.

마. 전력과는 달리 에너지의 저장이 용이하다.

미래의 수소에너지의 응용분야는 매우 다양하다. 전력산업용 분야 (Stationary Fuel Cell (PAFC,SOFC), MHHP(Metal Hydride Heat Pump), 전자산업, 암모니아 제조 등의 chemical processing, 금속의 제조 및 음식의 제조 등에 사용되며, 수소엔진(hydrogen engine)과 ZEV(zero emission vehicle)등 on-board 시스템의 전력원인 PEMFC(polymer electrolyte membrane fuel cell)의 연료로서 사용된다. 이와 같은 수소 에너지 경제의 실현에는 무엇보다도 수소에너지의 효율적인 저장 및 발생이 가장 중요한 요소라 할 수 있다.

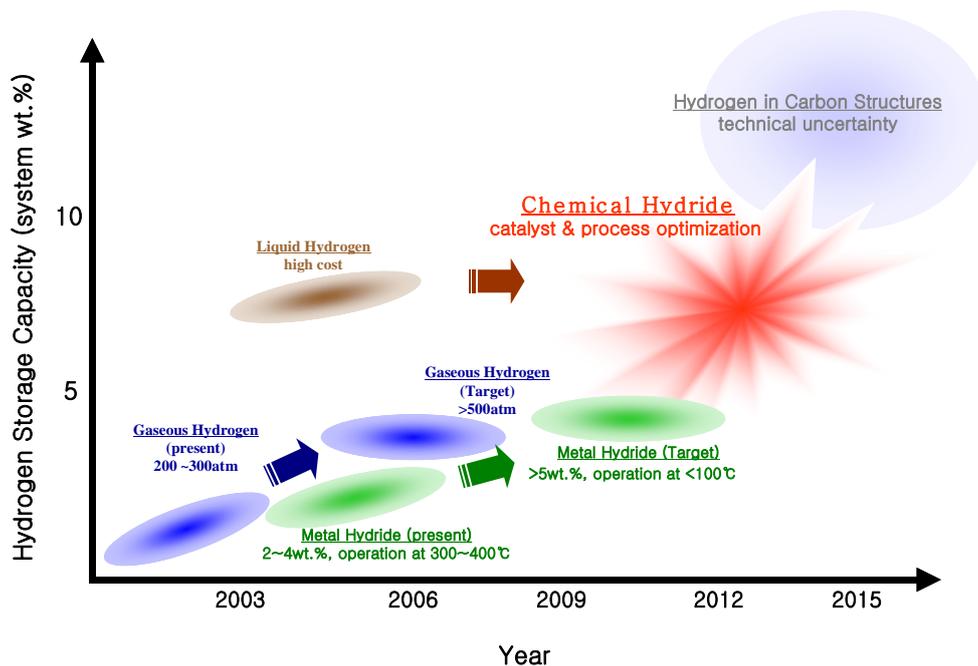
2005 년 이후 선진 각국의 환경보호정책에 따라 무공해 또는 저공해 자동차에 대한 수요가 급증할 것으로 예상되며, 2010 년 미국 내 무공해자동차 의무판매 대수의 50 % 를 연료전지자동차가 점유할 것이다. 휴대용 기기의 성능이 향상되고 기능이 다양해짐에 따라 소모 전력이 급속히 증가하고 있으며, 이에 따라 현재 사용하고 있는 이차전지로는 충분한 사용 시간을 확보하지 못할 것이다.

환경보호와 휴대용기기의 성능·기능에 대한 요구를 충족시키기 위해서 연료전지가 이용이 보편화될 것이며, 이에 따라 자동차 및 휴대용에 적합한 수소의 저장 및 방출 시스템에 대한 수요도 증가할 것으로 예상된다.

현재 수소저장법은 기체저장법, 액체저장법, 고체저장법이 있다. 이중 기체저장법은 저장할 수 있는 용량이 작아서 시스템이 커지는 문제점이 있고, 액체수소 저장법은 압축 기체저장법에 비하여 저장밀도(70g/L)는 크지만 수소를 액화점인 -235°C 도 이하로 낮추어 액화시켜 저장하는 방법으로 이때 많은 에너지가 소모되고 저장시에 기화하지 않게 단열성이 큰 극저온 용기를 사용해야 하는 문제점 때문에 경제성면에서 수소저장방법으로는 적합하지 않다. 고체저장법인 수소저장합금 역시도 수소저장용량 및 수소화반응속도가 우수한 수소저장합금을 개발하는 것이 선행되어야 한다. 또한 최근 활발하게 연구가 진행되고 있는 카본계 수소화물의 연구는 아직까지 시스템의 재현성 및 신뢰성이 크게 미흡한 실정이다. 그에 비해서 보로하이드라이드계 액체연료를 이용한 수소저장방법의 경우 액체상태의 수소저장이 가능하고 단위무게당 수소저장밀도(5wt%~20wt%)가 지금까지 개발된 다른 수소저장매체보다 훨씬 큰 것으로 알려져 있다. 따라서 보로하이드라이드계 액체연료를 이용한 수소저장방법은 수소에너지를 이용한 여러가지 산업분야 (연료전지용 수소저장시스템, 수소자동차용 연료저장시스템, 전기자동차 및 소형전자기기의 구동원인 Ni/MH 2차전지, 자동차 냉난방기용 Heat-pump 시스템, 자동차용 초기매연제거시스템, 산업폐열을 이용한 Heat-upgrading 시스템등)에 가장 적합한 저장매체로서 매우 다양하게 응용되고 있다.

수소에너지원의 개발로 차세대 자동차 및 휴대용 전원으로로서 연료전지가 광범위하게 이용될 것으로 예상된다. 자동차용 연료전지의 경우 2015 년 상업화 되어 연료전지자동차가 국내 자동차 판매의 5%를 차지함으로써 매출액 1조 5천억원, 수입 대체효과 1 조 원, 수출증대효과 5,000 억 원으로 예상되고, 세계 시장규모는 2015 년 약 200 억 달러에 이를 것으로 전망된다. 휴대용 연료전지의 경우, 국내시장은 2015 년 5,600 ~ 9,400 억 원에 이를 것으로 예상되며 (The Estimation of Merrill Lynch Report, 2000), 특히 lap-top PC 용의 경우 3,600 억 원에 달할 것으로 예상된다.

자동차 및 휴대용 전원으로 연료전지를 상용화하기 위해서는 특히 연료인 수소의 수송 문제를 해결해야 하므로, 수소 저장·방출 시스템 시장은 연료전지 시장과 함께 성장할 것으로 보이며, 자동차와 휴대용 IT 기기는 우리나라의 수출 주력 산업으로서 국내 경제에 막대한 영향을 미칠 것이다. 이들 산업의 수출 경쟁력을 지속적으로 유지하기 위해서는 수소의 저장 및 방출 시스템의 개발이 필수적이라고 하겠다.

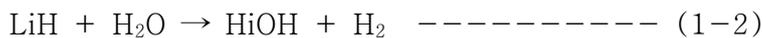


<그림 1-1> 수소 저장 기술 전망 (DOE 2000 hydrogen storage report)

3. 기술적 측면 [1]

수소를 연료로 하는 고분자 전해질 연료전지 (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 성능이 높고, 작동 온도가 낮으며 (~80 °C), 시동 시간이 짧고 부하변동에 대한 응답이 빨라 차세대 자동차 동력원, 가정용 발전, 휴대용 전원 등으로 이용될 것으로 기대된다. 이러한 연료전지의 연료인 수소의 저장과 공급 문제는 고분자 전해질 연료전지의 상용화를 위해 반드시 해결해야할 기술적 과제이다.

현재 미국의 Department of Energy(DOE)의 수소저장 매체의 target은 PEMFC 연료전지를 on-board system에 적용하기 위해서 gravimetric energy density가 6.5wt%, volumetric density가 63kg H₂/m³ 를 목표로 설정하고 있다. 최근에 높은 수소저장용량 특성으로 많은 연구가 되고 있는 분야가 화학적 수소화물(Chemical hydride)이다. 현재까지 알려진 화학적 수소화물은 크게 알라나이트 수소화물(Alane hydride), 알칼리금속 수소화물(Alkali metal hydride), 그리고 보로하이드라이드(BH₄⁻) 수소화물(metal tetrahydroborate) 등 3가지로 구분할 수 있다. 이중 알라나이트 수소화물은 NaAlH₄, LiAlH₄ 가 있으며, 가역적인 수소저장용량이 5 ~ 6 wt.%H 이며, \$ 50/kg-alloy 의 비교적 저렴한 가격을 가지고 있는 수소화물로서 몇몇 연구진에서 90년대 초반부터 연구가 이루어지고 있으나, 2개의 평탄압력구간(plateau region)을 가지고 작동온도 150 ~ 250 °C라는 점과 낮은 수소화반응 속도 등 나쁜 kinetic property가 문제점으로 알려져 있다. 반면에 알칼리금속 수소화물은 알칼리 금속과 수소와 결합된 합금으로 CaH₂, LiH, KH 등이 있으며, 수소와의 비가역적(non-reversible) 반응을 하여 "one-shot" 수소화물로 불리기도 하는데, 약 10 wt.%H의 높은 수소저장용량을 지니고 있다. 또한 알칼리금속 수소화물은 물과의 반응, 가수분해반응(Hydrolysis)을 통하여 수소를 발생하며, 이 때 가수분해(hydrolysis)를 통해 발생하는 수소의 절반이 물로부터 얻음으로써 발생하는 수소의 전체량은 하이드라이드 합금의 수소저장용량의 2배를 가지는 특징을 가지고 있다. (식(2) 참조)

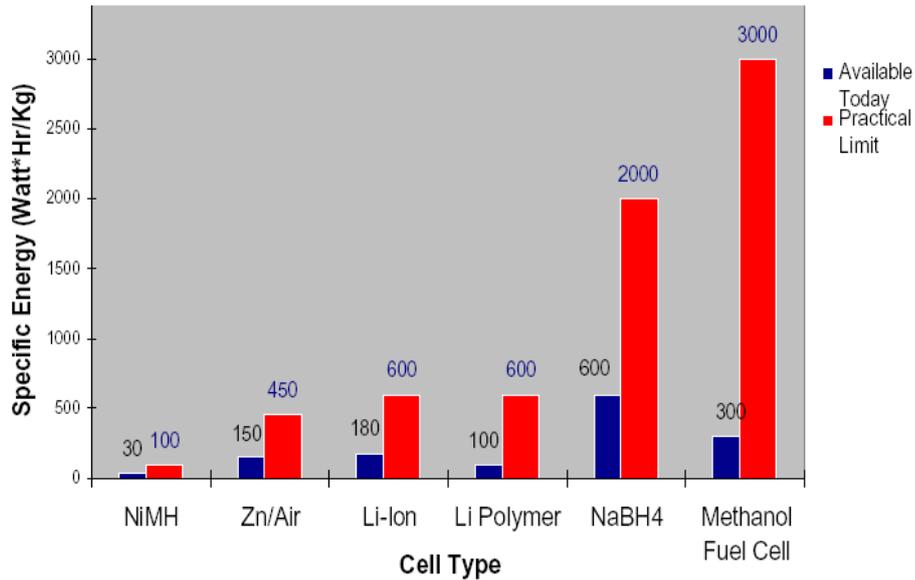


그러나 알칼리금속 수소화물을 이용한 수소발생 방법은 고체 수소화물에 물을 떨어뜨림(dripping)으로써 수소를 발생시키는 방법으로 수소발생속도나 수소발생량을 조절하기 어려우며, 합금의 가격이 \$ ~150/kg-alloy로서 고가를 형성한다는 단점이 연료전지의 수소저장장치로의 응용에 큰 애로사항으로 작용하고 있다.

반면에 세 번째 그룹인 보로하이드라이드계(BH_4^-) 수소화물(Metal tetrahydroborate)에는 LiBH_4 , KBH_4 , NaBH_4 등이 있으며 이들은 10.8 wt.%H 이상의 큰 수소저장용량을 지니고 있으며, 알칼리금속 수소화물과 마찬가지로 hydrolysis 반응을 통하여 물로부터 전체 수소발생량의 절반을 얻는다. 또한 보로하이드라이드계(BH_4^-) 수소화물은 알칼리 용액에 녹여서 안전한 수소의 저장 및 운반이 가능하며 수소를 발생시키고자하는 경우에 촉매와 접촉을 통하여 수소를 발생시킬 수 있기 때문에 수소발생의 조절이 매우 용이하다는 장점을 지니고 있다. 이처럼 보로하이드라이드계 액체연료는 높은 수소저장용량 및 시스템의 안정성(낮은 반응열, 알칼리 용액내의 액체상태 저장), 시스템의 소형화 및 단순화, 그리고 수소발생 속도 및 발생량의 조절이 매우 용이하다는 점 등이 큰 매력으로 작용하여 현재 연료전지차의 수소공급장치로서 활발하게 연구가 진행 중이다. 특이한 이러한 보로하이드라이드계 수소화물 중에서 최근에 나트륨 붕소수소화물 (NaBH_4 , sodium borohydride)은 연료전지의 수소저장 및 공급 매체로서 가장 유망한 재료로서 인식되고 있다. NaBH_4 의 hydrolysis 반응을 통한 수소발생은 다음과 같다. NaBH_4 는 수소저장용량이 10.8 wt.%H (hydrolysis에 의한 물로부터 공급되는 수소를 고려시 21.3 wt.%H)로서 LiBH_4 (13.8 wt.%H) 보다는 낮지만 KBH_4 (8.6 wt.%H) 보다는 큰 수소저장용량을 지니고 있다. 또한 보로하이드라이드계 수소화물중에서 가장 낮은 합금가격(NaBH_4 : \$ ~50/kg-alloy, LiBH_4 : \$ ~1000/kg-alloy, KBH_4 : \$ ~90/kg-alloy)을 형성하고 있으며, 또한 낮은 반응열(NaBH_4 : 40.3 kJ/kg-alloy, LiBH_4 : 54.7 kJ/kg-alloy, LiH : 92.2 kJ/kg-alloy)을 나타내어 가격경쟁력 및 시스템의 안정성을 확보할 수 있다.

이와 같이, 현재 개발되고 있는 금속수소화물이나 화학수소화물 형태, 또는 고압가스나 액화 수소 형태로 저장하는 방법과 비교하여, 에너지밀도, 가격, 안전성, 수소 방출속도조절 등을 고려했을 때 화학수소화물이 다른 방법에 비하여 에너지 밀도, 취급성, 환경친화성 등에서 매우 유리하다.

또한 NaBH_4 는 반응부산물인 NaBO_2 (sodium borate)의 NaBH_4 로의 재활용(recycling)에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 이러한 연구가 소기의 성과를 거둔다면 NaBH_4 를 이용한 수소공급장치의 상용화 가능성을 더욱 높일 수 있을 것으로 예상되고 있다. 반응부산물인 NaBO_2 는 환경친화적인 물질이며, 또한 NaBH_4 는 알칼라인 용액에 녹여서 오랜 기간 수소의 저장이 가능하고 촉매 이외의 어떠한 것과도 반응하지 않는 안정성을 보인다. 따라서 이러한 NaBH_4 의 hydrolysis 반응을 통한 수소의 저장 및 생산기술은 최근 몇몇 연구기관에서 연료전지 자동차의 수소공급장치로 연구가 진행되고 있다.



<그림 1-2> 여러 가지 전원의 에너지밀도

NaBH₄의 hydrolysis 반응을 통한 수소의 저장 및 발생시스템은 알칼라인 용액 내에 저장되어 있는 NaBH₄와 촉매와의 반응을 통해서 수소가 발생, 공급되기 때문에 촉매의 성능이 매우 중요하다. Korovov 등은 LaNi_{4.5}T_{0.5} (T=Mn, Cr, Co, Fe, Cu, Al) 수소저장합금을 이용하여 NaBH₄ 알칼라인 용액과의 접촉을 통한 수소발생 특성을 관찰하였으며, Suda 등은 불산 처리된 수소저장합금(fluorinated metal hydride)을 이용한 NaBH₄의 hydrolysis 특성을 조사하였다. 그러나 수소저장합금을 이용한 수소발생의 경우는 수소저장합금의 촉매성능(catalytic activity)이 낮아서 수소발생 속도 및 발생량 등 그 수소발생 특성이 매우 미흡하였다. 반면에 Amendola 등은 Ru 촉매를 사용하였으며, 일본의 Kojima 등은 LiCoO₂ 위에 담지된 Pt 촉매를 사용하여 NaBH₄의 hydrolysis 특성을 관찰하여 우수한 수소발생특성을 확인하였으나, 이러한 방법들은 촉매제조공정이 매우 복잡하고 또한 촉매의 가격이 비싸다는 단점이 있다. 따라서 NaBH₄의 hydrolysis 반응에 대한 보다 효과적이면서도 값싼 촉매의 개발이 이루어져야 한다. NaBH₄의 hydrolysis 반응에 대한 촉매를 다룬 문헌들을 살펴보면 H.C.Brown 등은 Pt, Rh, Ru, Co, Ni 순으로 hydrolysis에 대한 촉매효과가 우수하며, 또한 Os, Pd 등은 촉매효과가 거의 나타나지 않는다고 보고하였다. 또한 Levy와 Kafuman 등은 CoCl₂ 나 NiCl₂가 녹

아있는 용액을 NaBH_4 알칼라인 용액에 주입하여 수소발생특성을 관찰하여 우수한 성능을 확인할 수 있었다. 따라서 NaBH_4 의 hydrolysis 반응에 매우 효과적이면서도 값 싼 촉매물질의 선정과 제조를 통한 촉매 연구도 병행되어야 한다. Amendola 등은 NaBH_4 hydrolysis 반응에 따른 부산물인 NaBO_2 가 촉매전극에 침전되어 사이클 진행에 따른 수소발생능을 감소시킬 것이라 예상한바 있으며, Kojima 등은 XRD 분석을 통하여 촉매 표면에 $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 침전되는 것을 관찰한바 있으나 그것을 퇴화거동에 관련시키지는 못하였다. 따라서 아직까지 NaBH_4 의 hydrolysis 촉매물질의 퇴화 메카니즘에 대한 체계적인 연구는 이루어진바가 없어 메카니즘 규명에 연구와 노력이 필요하다.

4. 현 기술 상태의 취약성

붕소 화합물을 이용한 수소 발생기는 성능이 높고, 작동 온도가 낮으며, 수소의 순도가 높고, 반응 시간이 짧아 차세대 전원을 기대되는 연료전지에 수소 공급 장치로 이용될 수 있을 것으로 기대되나, 현재 까지 붕소 화합물을 이용한 수소 발생기에 대한 개발이 활발히 이루어지지 않고 있어 이에 대한 기술이 반드시 해결되어야 한다.

붕소 수소화물을 이용하여 수소 발생 장치를 구성하기 위해서는 각각의 붕소 수소화물에 대한 기초적인 연구가 미흡하므로 장기 안정성, 수소 발생 능력, 높은 활성을 가지는 촉매에 대한 연구가 필요하다. 또한 촉매를 제조하는 기술뿐만 아니라 촉매를 지지체에 고정하는 기술의 개발이 필요하다. 현재 붕소 수소화물을 이용하여 수소 발생 장치를 구성하기 위해서는 붕소 수소화물의 수소 발생 반응에 대한 반응 메카니즘의 연구가 수행되어야만 이에 적합한 수소 발생 촉매에 대한 기초적인 특성 및 성질을 확인하여 최적의 반응기를 설계 할 수 있다.

현재 NaBH_4 를 이용한 수소방출 반응에 관한 기초기술수준은 본 연구센터가 미국의 Millenium Cell 에 거의 근접한 것으로 판단되고 Millenium Cell에서 대단히 광범위한 범위의 촉매에 관한 특허를 보유하고 있다. 따라서 Millenium Cell 이 보유하고 있는 특허와 상이한 NaBH_4 를 이용한 수소방출 시스템을 개발하거나 LiBH_4 , KBH_4 등 다른 붕소 수소화물을 이용한 수소방출 시스템을 개발하는 것이 필요하다.

제 2 절 연구 개발 목표 및 달성도

구분	연구개발 목표	연구결과
1년차	<ul style="list-style-type: none"> • 특허 전략 수립 • 수소 발생 기구 규명 • 2liter/min.H2급 수소공급장치 설계 	<ul style="list-style-type: none"> • 특허 확보 및 계획 수립 완료 (연도별, 출원인별 분석) • 열싸이펀 반응 기구 확인 • 수소 공급 시스템 기초 설계 완료
2년차	<ul style="list-style-type: none"> • 수소 발생 촉매 기술 확립 • 2liter/min.H2급 수소공급장치 제작 • 10liter/min.H2급 수소공급장치 설계 	<ul style="list-style-type: none"> • 균일한 크기 및 성능의 촉매 제조 • 5시간 이상 구동, 시스템압력 3kG이하, 시스템 온도 150°C 이하인 시스템 설계 • 컨셉 디자인 및 설계 인자 도출
3년차	<ul style="list-style-type: none"> • 수소 발생 촉매 최적화 • 수소 발생 단위 반응기 최적화 • 대형 수소 발생 시스템 구축 	<ul style="list-style-type: none"> • 촉매 분석 및 대용량 수소발생 촉매제조 • 수분제어 및 부산물 처리등 부가 시스템 확보 • 수소발생량 및 온도/압력 제어인자 확인
1단계 (종합)	<ul style="list-style-type: none"> • 2liter/min.H2급 수소공급장치 제작 • 대형 수소 공급장치 시스템 구축 • 수소공급 시스템 에너지 밀도 확보 	<ul style="list-style-type: none"> • 수소 발생장치 시제품 제작 • 대형 수소 발생 시스템 구축 (10liter/min.H2 이상) • 시스템 수소 저장밀도 : 50kg/m³

<표 1-1> 연차별 연구개발의 목표 및 결과

제 3 절 추진전략 및 방법

1. 추진 전략

구분	추진전략 및 방법
1년차	<ul style="list-style-type: none"> • 특허 및 기술동향 분석, 대응 기술 방안 수립 • 새로운 수소 반응 기구 확립
2년차	<ul style="list-style-type: none"> • 새로운 촉매 제조 기술 확보 • 시뮬레이션 및 기초 실험을 통한 수소 발생 시스템 인자 도출 • 시스템 구축에 필요한 부대 장치 설계
3년차	<ul style="list-style-type: none"> • 수소 발생 촉매 분석 및 대용량 촉매 제조 기술 확보 • 수소 공급 시스템 시작품 제작 • 대형 수소 공급 시스템 설계 및 시스템 인자 도출
2단계 (종합)	<ul style="list-style-type: none"> • 새로운 수소 발생 기구 확립 (수소 변환율 증가) • 수소 발생 시스템 실증 연구를 위해 시작품 제작 • 고유의 촉매 개발 및 제조 기술 확립으로 독자적인 시스템 구축

< 표 1-2 > 연차별 추진전략 및 방법

고분자 전해질 연료전지의 개발을 위해 필요한 안정적인 수소 공급 시스템 개발은 현재까지 연구 개발이 연료 전지에 비해 늦어지고 있는 실정이므로, 기술적, 경제적 측면에서 실용화 가능성이 높은 붕소 수소화물을 이용한 수소 공급 시스템 기술 확보를 목표로 하였다.

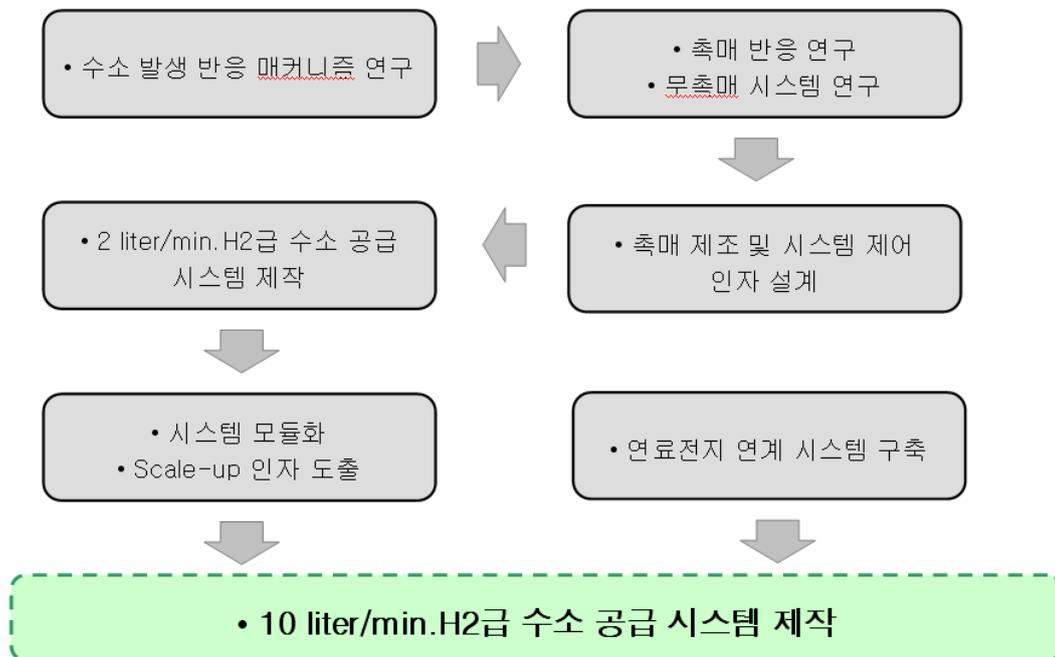
이러한 붕소 수소화물을 이용한 수소 공급 시스템은 여러 연구 그룹에서 연구가 진행되고 있으며 연료전지 개발 기업들도 개발하고 있다. 이에 기술 개발과 함께 기존 기술의 연구 방향과 독창적인 기술 개발을 위해 특허 기술 동향 분석 및 대응 기술 방안을 수립하였다.

본 연구에서는 새로운 수소 발생 메커니즘을 6-시스마와 트리즈등을 이용하여 도출 하였으며 이를 시스템화 하기 위한 노력들이 이루어졌다.

본 과제는 새로운 수소 발생 메커니즘을 이용한 수소 발생 시스템 연구와 수소 발생 촉매 기술 개발의 두 가지 큰 흐름으로 진행되었으며 주관기관에서 모두 담당하였다.

본 연구와 관련된 선진 외국 전문가들과 상호정보 교환을 통해 연구수행과정에서의 시행착오를 최소화하여 연구의 효율성을 극대화하고 국내 고유 기술을 확보할 수 있는 기반을 구축하였다.

2. 연구개발 추진체계



제 4 절 연구개발 결과물

1. 연구개발성과

수소에너지의 활용 가능한 기술 개발과 연료전지의 상용화를 앞당기기 위한 노력으로 수소의 저장과 이용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 기존의 수소 저장 방법은 여러 가지 기술적 한계가 있어 그 용도가 제한적이었다.

이에 본 연구에서는 새로운 수소 저장 물질인 붕소 수소화물을 이용하여 수소 저장 및 이용을 동시에 해결할 수 있는 연구를 진행 하였다.

본 연구에서는 기술적 선점을 위해 특허 및 기술 동향을 통해 현재의 연구 개발 상황을 파악하여 기술적 수요를 충족시키고자 하였다.

수소 저장 및 공급 시에 100°C이하 1kG 이하로 유지될 수 있는 시스템을 개발하여 안전하게 수소를 공급할 수 있는 기술 보유하였으며, 특허 출원을 통하여 기술의 선점을 이루도록 하였다.

수소 발생 촉매의 개발을 통하여 붕소 수소화물을 이용한 저장된 수소를 원하는 시간에 필요한 만큼의 양을 공급 할 수 있도록 촉매의 제조법, 내구성, 연속성 등의 기술을 확보하였다.

이렇게 개발된 수소 발생 시스템은 향후 연료전지의 상용화시에 큰 파급효과를 가질 것으로 전망된다.

2. 대표적 연구개발 성공사례

가. 특허 동향 분석

현재 기술의 위치와 방향의 재설정 및 확인을 위해 특허 동향 분석을 수행하였으며, 연도별/기술별/출원인별 분석을 통하여 경쟁기술의 상황과 확보해야할 기술에 대해 파악 하였음.

나. 새로운 수소 발생 기구 확보

기존에 개발되었던 batch 형태의 반응기는 수소 변환율의 한계 및 다른 문제점을 노출하여 새로운 수소 발생 반응 메커니즘을 개발하였음. 열싸이펀 효과를 이용한 반응기구는 열에 의한 순환이 이루어져서 에너지 효율 면에서 장점이 있음.

다. 2 liter/min.H₂ 급 수소 발생 시스템 시작품 개발

새로운 수소 발생 기구를 응용하여 2 liter/min.H₂급 수소 발생 시스템 개발 완료. 시스템 온도는 100°C이하, 압력은 1kG이하에서 작동 되도록 설계되어 안정적이고 일정한 수소를 공급할 수 있음.

라. 10 liter/min.H₂ 급 수소 발생 시스템 설계 기술 확보

2 liter/min.H₂급 수소 발생 시스템의 scale-up 하여 대용량 수소 공급 시스템의 설계 기술을 확보 하였음.

마. 수소 발생 촉매 최적화

금속산화물을 이용하여 독자적인 촉매를 개발하여, 그 특징 및 성능에 관한 자료를 확보하였음.

3. 연구개발 성과물

가. 국내외 학술대회 발표 : 총 1건

학술대회발표			학회명	장소
				년/월
국내	제목	붕소 수소화물을 이용한 수소 공급 장치	한국 수소 및 신에너지 학회	대전 (대한민국)
	발표자	임명훈		2008.11

나. 국내외 논문 : 총 0건

다. 국내외 특허 : 출원 9건, 등록 10건, 총 19건

구분	산업재산권명칭	발명자	출원일	출원번호	등록일	등록번호
			출원인		등록인	
			출원국		등록국	
국 내	NaBH ₄ 합성	박영준, 구재회, 유용호	2006-05-30 삼성엔지니어링(주) 한국	10-2006-49011		
	수소 제조용 금속산화물촉매 및 그의 제조방법	임명훈, 박태희, 구재회, 유용호	2006-06-28 삼성엔지니어링(주) 한국	10-2006-58896		
	수소 제조용 산화 코발트 촉매 및 그의 제조방법	임명훈, 박태희, 구재회, 유용호	2006-06-28 삼성엔지니어링(주) 한국	10-2006-58897		
	열 사이클 반응기 및 이를 구비한 수소 발생기	임명훈, 박태희, 구재회, 유용호	2006-09-29 삼성엔지니어링(주) 한국	10-2006-0096123		
	아미노산을 이용한 수소발생방법	임명훈, 박태희, 구재회, 유용호	2006-11-20 삼성엔지니어링(주) 한국	10-2006-114660		
	수소발생연료 저장탱크	강순기, 조준배, 박태희, 유용호			2006-07-26 삼성엔지니어링(주) 한국	10-0608087
	케미칼수소화물 수용액을 원료로 사용한 방향성에 상관없는 수소 발생장치	조준배, 강순기, 박태희, 유용호			2006-05-24 삼성엔지니어링(주) 한국	10-0585281
	수소발생연료 저장탱크	김려경, 김성현, 박영준, 구재회, 유용호			2006-06-27 삼성엔지니어링(주) 한국	10-0596367
	수소 제조용 산화 코발트 촉매 및 그의 제조 방법	임명훈, 박태희, 구재회, 유용호			2007-04-24 삼성엔지니어링(주) 한국	10-0713107
	NaBH ₄ 의 제조방법	박영준, 구재회, 유용호			2007-04-24 삼성엔지니어링(주) 한국	10-0713106
	수소 제조용 금속 산화물 촉매 및 그의 제조 방법	임명훈, 박태희, 구재회, 유용호			2007-05-28 삼성엔지니어링(주) 한국	10-0724555
	수용액 중 1족 원소 및 13족 원소 함유 산화물의 농도 측정용 센서 및 상기 센서를 이용한 이들의 농도 측정 방법	김성현, 박은희, 정성욱, 박영준, 구재회, 유용호			2007-07-25 삼성엔지니어링(주) 한국	10-0744480
	아미노산을 이용한 수소 제조 방법	임명훈, 노재은, 박태희, 구재회, 유용호			2008-05-02 삼성엔지니어링(주) 한국	10-0828702
	열 사이클 반응기 및 이를 구비한 수소 발생기	임명훈, 박태희, 구재회, 유용호			2008-05-02 삼성엔지니어링(주) 한국	10-0828704

구분	산업재산권명칭	발명자	출원일	출원번호	등록일	등록번호
			출원인		등록인	
			출원국		등록국	
국 외	Metal Oxide Catalyst For Hydrogen Generation and Method of Producing the Same	임명훈, 박태희, 구재희, 유용호	2006-06-29 삼성엔지니어링(주) PCT	PCT/KR2006/002532		
	Cobalt Oxide Catalyst For Hydrogen Generation and Method of Producing the Same	임명훈, 박태희, 구재희, 유용호	2006-05-29 삼성엔지니어링(주) PCT	PCT/KR2006/002533		
	열 사이폰 반응기 및 이를 구비한 수소 발생기	임명훈, 박태희, 구재희, 유용호	2007-01-24 삼성엔지니어링(주) PCT	PCT/KR2007/000412		
	Thermal siphon reactor and hydrogen generator having the same	임명훈, 박태희, 구재희, 유용호	2007-01-24 삼성엔지니어링(주) 미국	US 11/656,539		
	Cobalt oxide catalyst	임명훈, 박태희, 구재희, 유용호			2007-12-18 삼성엔지니어링(주) 미국	US 7,309,479

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 연구개발 현황

1. 현재까지의 연구개발 실적

알칼리 붕소 수소화물에 의한 수소 발생은 1950년대 초에 Schlesinger등에 의해 처음 알려졌으며, 그 후 Brown 등에 의해 기본적인 연구들이 수행되어 수소 저장에 대한 가능성을 제시하였다.

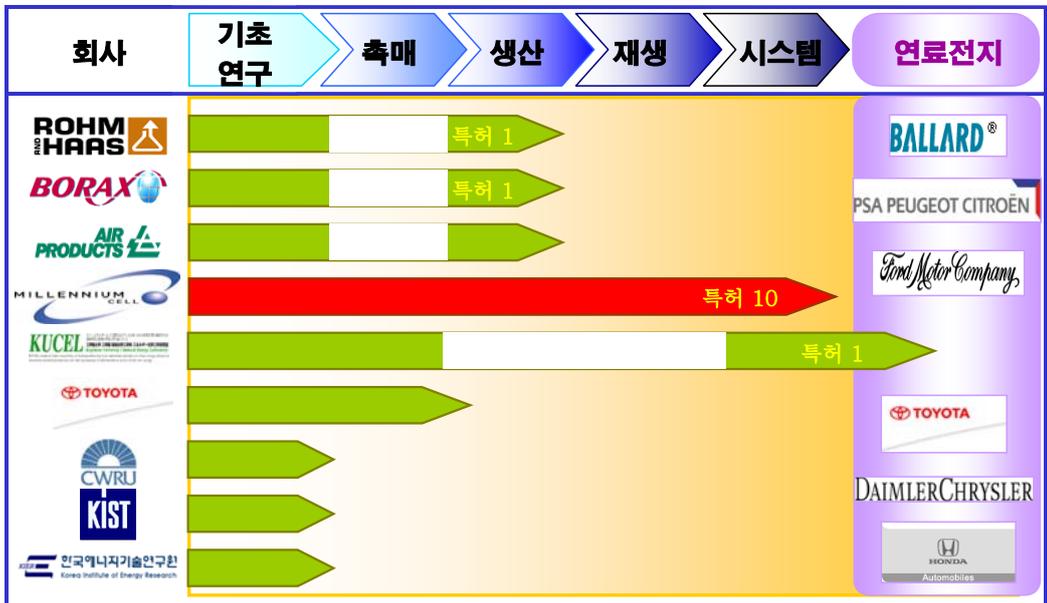
미국은 1990년대 중반 이후부터 U.S. Army Research Office에서 군사적 연료전지용 공급 시스템에 알칼리 붕소 수소화물을 도입하는 것을 시발점으로 국가적 연구 개발 착수하였으며, 2000년대에 들어오면서 미국 DOE(Department of Energy)의 hydrogen program에서 알칼리 붕소 수소화물에 대한 연구가 진행, 미국의 국방성과 연구를 하였던 Millennium Cell은 H-Power나 Manhattan Scientific 같은 연료전지 전문 제조 회사와 연계하여 연료전지용 수소 공급 장치를 개발하고 있으며, Ford와 Daimler-Chrysler 등의 자동차에 탑재하여 시험 운행 중에 있다.

일본은 1990년대 후반부터 공학원 대학의 Suda 교수 등에 의해 알칼리 붕소 수소화물을 이용한 수소 공급 시스템 연구가 시작되었으며, 2000년대에 들어와서 NEDO(The New Energy Technology Development Organization) 주도하에 알칼리 붕소 수소화물 연구를 지원하고 있다.

이밖에 영국과 독일 그리고 스위스 등에서도 알칼리 붕소 수소화물의 기초 연구가 이루어지고 있으며, 영국의 경우 DSTL(Defence Science and Technology Laboratory)의 Power Source Program 일부분으로 알칼리 붕소 수소화물의 기초연구가 시작되고 있으며, 스위스에서는 열분해 방법을 응용하여 수소를 생성하는 등의 알칼리 붕소 수소화물의 연구가 진행되고 있다.

국내에서는 국책연구소와 대학을 중심으로 기초 연구가 수행되고 있는 상황으로 알칼리 붕소 수소화물 생산 및 재생 공정 개발을 포함하는 광범위한 수소 공급 시스템 연구가 필요한 실정이다.

전체적으로 선진국에서 국가적 과제로 연구가 진행되고 있으나 아직은 기초적 단계로 기반기술을 확립할 수 있는 단계라고 할 수 있다.



<그림 2-1> NaBH₄ 관련 기술 수준

<표 2-1> 알칼리 붕소 수소화물의 R&D program의 단계별 접근 전략

핵심 R & D	기본 반응 연구	<ul style="list-style-type: none"> · 물질의 기본 반응과 반응열 연구를 통해서 시스템 기본 조건 확립 · 반응물과 생성물의 특성 연구
	촉매 반응 연구	<ul style="list-style-type: none"> · 수소 생성 속도와 반응시간 등을 조절할 수 있는 요소 기술 확립
	물질 생산 및 재생 기술	<ul style="list-style-type: none"> · 알칼리 붕소 수소화물의 생산과 재생반응을 이용한 재생산 공정 구축
기술 검증	연료전지와와의 접합기술	<ul style="list-style-type: none"> · 기본 요소, 발생시스템 및 공급 장치의 실지적인 운전 단계
	수소 발생 시스템 구축	<ul style="list-style-type: none"> · 세부공정과 주공정을 통합하여 제작

2. 국내 기술개발 현황

국내에서는 한국에너지 기술연구원을 비롯한 KIST 및 대학 연구소에서 수소 화합물을 이용한 수소 저장 기초 연구를 수행하고 있으며, 삼성·LG등 대기업의 기업연구소들도 휴대용 연료전지 개발과 함께 알칼리 붕소 수소화물을 이용한 소형 수소 공급 장치 개발을 검토 중이다.

프론티어 사업등을 통하여 수소에너지에 대한 국가적인 투자가 이루어지고 있으며, 2003년도부터 과기부 프론티어 사업을 통해 알칼리 붕소 수소화물을 이용한 수소 저장 및 이용 기술이 체계적으로 연구되고 있다. 아직 전세계적으로 시작단계의 기술이므로 생산 및 재생 공정 개발을 포함하는 광범위한 수소 공급 시스템 연구가 필요하다.

3. 국외 기술개발 현황

가. 미국

국방성과 DOE를 중심으로 국가적 차원에서 전략적으로 연구가 진행되고 있으며, 시스템 대비 수소 발생 비율이 6wt% 이상을 가지는 알칼리 붕소 수소화물의 개발을 목표로 하고 있다.

H-POWER, Ballard, Manhattan Scientifics 등과 같은 연료전지 제조 업계에서 알칼리 붕소 수소화물의 기초 연구 및 연계 연구가 진행되고 있다.

Millennium Cell이 주도적으로 알칼리 붕소 수소화물에 대한 연구를 하고 있고 1.2kW급 연료전지에 공급할 수 있는 prototype의 수소 발생 장치 개발하였으며, 자동차 회사들과 연계하여 60kW급 자동차용 연료전지에 부착하는 장치를 개발하고 있다.

또한, Borax, Air-product등 화학을 기반으로 하는 제조 회사들이 알칼리 붕소 수소화물의 제조 분야에 연구를 진행하고 있는 상황이다.

나. 일본

일본은 정부 기관인 신에너지, 산업기술종합개발기구(NEDO)를 중심으로 연구가 추진되고 있다.

공학원 대학의 Suda 교수와 오사카 대학의 이와타 교수등이 주축이 되어 알칼리 붕소 수

소화물을 공동으로 연구하는 수소 에너지 연구소를 설립하여 본격적으로 연구가 진행되고 있으며, Sekisui Chemical, Nippei Toyama, Toyoda Automatic Looms등 일본내 화학 계열사와 자동차 회사등과 연계하여 공동연구를 수행하고 있는 상황이다.

<표 2-2> 알칼리 붕소 수소화물 관련 연구 현황

관련기관	연구 방향	특징	협력선
미국 Millennium Cell	알칼리 붕소 수소화물에 필요한 기초연구 및 반응에 필요한 촉매 개발	· 수소 발생 반응에 필요한 촉매 기 술 보유 · 중, 대형 연료전지용 수소 공급 장 치 개발	Borax Ballard Ford
미국 Manhattan Scientifics	휴대용 연료전지의 수소공급 시스템 구축	· 10~100W급 연료전지 기술 보유 · 휴대폰용 연료전지에 맞는 수소 공급 기술 개발	
미국 Hydrogenics	수소 발생 시스템 구축	· 연료전지를 이용한 발전 시스템 구축	
일본 Toyota	자동차용 연료전지에 필요한 수소공급용 화학 수소화물 연구	· 자동차 엔진 기술 확보 · 자동차용 연료전지 기술 확보	NEDO
일본 공학원 대학	알칼리 붕소 수소화물에 대한 기초연구	· 알칼리 붕소 수소화물에 대한 기 초 데이터 확보 · 수소 에너지 연구 센터 운영 · 알칼리 붕소 수소화물의 재생 공 정 수립	NEDO KUCEL
일본 KUCEL	소형, 자동차용 수소공급시스템 및 재생 공정 연구	· 촉매 기술 확보 · 알칼리 붕소 수소화물 합성 공정 개발	NEDO IEA
미국 Univ. South Carolina	수소 발생 공정 개발	· Steam hydrolysis를 이용한 수소 발생 공정 개발	
스위스 Univ. Fribourg	알칼리 붕소 수소화물 제조	· 열분해 방법으로 알칼리 붕소 수 소화물 합성 공정 개발	
미국 Univ. Case Western Reserve	소형 연료전지용 알칼리 붕소 수소화물 공급 시스템 개발	· 마이크로 연료전지 기술 보유 · military 분야에 치중한 연구	DARPA

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 문헌 조사 및 NaBH₄의 특성

1. 수소의 저장 기술

수소의 이용분야는 매우 다양하다. 현재의 화학공정, 식품산업, 금속정련, 전자산업으로의 이용 이외에도 PAFC(phosphoric acid fuel cell)와 SOFC(solid oxide fuel cell)의 이용을 통한 가정용 발전 시스템, 냉난방 시스템의 개발 등 매우 다양하다. 특히, PEMFC(polymer electrolyte membrane fuel cell), DMFC(direct methanol fuel cell), AFC(alkaline fuel cell) 등의 소형 연료전지를 통한 man-portable appliance(PDA, Notebook PC, Camcorder, Cellular phone)의 개발은 앞으로 매우 큰 시장의 형성이 예상된다. 따라서 이러한 장치들의 최근의 고성능화, 경량화, 소형화 추세에 맞추어 이를 만족시킬 수 있는 고용량의 수소저장 매체(high hydrogen storage media)의 개발은 매우 시급하다.

그러나 고용량의 수소저장 매체의 개발은 쉬운 것이 아니다. 수소는 원자량이 1.0079로 가장 가벼운 원소이며, 표준상태(STP, standard temperature and pressure)에서 가스 상태이고, 밀도는 $0.08988 \text{ kg.m}^{-3}$ 이며, 이는 천연가스의 1/7에 해당한다. 따라서 수소의 저장은 큰 부피와 더 큰 압력을 필요로 한다. 또한 수소는 안정성이 중요한 문제로 제시되는데, 이는 폭발범위가 크고, 착화가 용이하며, 색은 무색으로 식별이 어려운 반면, 확산 및 화염속도는 매우 크기 때문이다. 현재 전 세계적으로 많은 연구들이 수행되고 있지만 지금까지 상용화에 근접한 기술의 개발은 이루어지지 않은 실정이다. 현재 이용되고, 연구되고 있는 수소저장 방법은 다음과 같다.

가. Liquid hydrogenated organic compounds

나. Zeolites/Glass spheres

다. Cryo-absorbed hydrogen

라. 액화 수소 (Liquid hydrogen)

마. 기체 수소 (Gaseous hydrogen)

바. 금속수소화물 (Metal hydride)

사. 화학적 수소화물(Chemical hydride)

MacPherson에 의해 제시된 수소저장매체의 기본 조건은

(1) Maximum deliverable hydrogen, (2) Ambient state and density, (3) Storability,

(4) Delivery manageability, (5) Availability of the parent element, (6) Low environmental impact, (7) Recyclability, (8) Heat of reaction, (9) Potential for economic feasibility

와 같다. 따라서 이와 같은 조건에 비추어 위에 제시된 다양한 수소저장 방법들의 가능성 및 장단점을 살펴보고자 한다.

가. Liquid hydrogenated organic compounds

불포화 hydrocarbon을 수소화 처리하여 수소를 저장시킨 후 필요할 때 수소를 발생시키는 시스템으로서, 톨루엔의 수소화처리를 통해 methyl cyclohexane(MCH)으로 만드는 것이 이 시스템의 한 예이다.



MCH로부터 수소를 방출시킬 때는 673K의 고온에서 귀금속 촉매가 필요하다. 가역적인 수소저장용량은 6.1 wt.%이며, 부피당 저장 밀도는 49 g.dm^{-3} 이다. 그러나 시스템이 크고, 고온에서 작동된다는 점 때문에 실제 시스템에 이용되기에는 한계가 있다.

나. Zeolites/Glass spheres

고온/고압 조건에서 수소는 microsphere의 내부공간이나, zeolite의 경우 molecular cage 내에 장입된다. 냉각시 수소는 sphere나 molecular cage내에 trap되고 가열시 다시 방출된다. Zeolite내에 수소가 trap되는 양은 다른 저장수단에 비해 상대적으로 적으며, 573K, 100bar의 압력 조건에서 0.08 wt.%의 수소를 저장하였다. 따라서 현재 발전 단계로는 이 시스템은 수소 저장의 대안이 될 수 없다.

Microsphere도 수소를 저장의 매체로 사용할 수 있으며, 직경 $50\sim 100\mu\text{m}$ 의 hollow

glass microsphere를 400~700K의 온도로 가열하면 수소를 투과 할 수 있게 되며, 이를 1500bar 정도의 고압에 노출시킨 후 냉각하면, 수소 투과성이 사라지며, 다시 가열하기 전까지 수소는 microsphere 내에 trap된다. 이론적으로는 40 wt.%까지의 수소를 저장할 수 있는 가능성 있는 재료라고 할 수 있다. 하지만 이론적 수치에 도달하기 위해서는 많은 기술적 어려움을 극복해야 한다.

다. Cryo-absorbed hydrogen

60bar이하와 77~150K 정도의 낮은 온도에서 수소를 넓은 표면적을 가지는 재료에 저장하는 것은 많은 관심을 끌고 있다. 77K의 온도에서 활성 탄소의 경우 60bar에서 저장된 수소량은 단순히 압축만 했을 경우에 비해 3배가 크다.

최근에는 상대적으로 단순한 냉각 설비로 도달 가능한 더 높은 온도에서, cryo-adsorbents를 이용하는 것이 관심의 대상이 되고 있다. 매우 우수한 무게당/부피당 수소저장용량을 가지고 있음에도 소형 수소 공급원으로 사용되기에는 온도를 유지시키는 것이 어렵기 때문에 효율 가치가 적다.

라. 액화 수소 (Liquid hydrogen)

무게적 측면에서 수소를 저장하는 가장 효율적인 방법 중의 하나는 $0.071\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 의 매우 낮은 밀도의 액체 수소의 형태로 저장하는 것이다. 이 기술의 문제점은 극한적으로 낮은 온도가 요구되며, 매우 잘 절연되는 용기가 필요하고, natural boil off되는 것에 대하여 세심한 주의가 필요하다는 것이다. 큰 용기의 경우 boil off에 의해서 $0.3\% \cdot \text{day}^{-1}$ 이상의 수소를 잃어서는 안되며, 중간 크기의 용기의 경우 $1\sim 1.5\% \cdot \text{day}^{-1}$ 이상의 수소를 잃어서는 안된다. 액체 수소저장법은 무게당/부피당 측면에서 대형이한 중형 분야에는 효율적이지만, 낮은 온도를 다루는 복잡성과 고비용 때문에 소형 분야에는 부적합하다.

마. 기체 수소 (Gaseous hydrogen)

수소를 기체상태 있는 그대로 저장하는 방법은 가장 널리 이용되며, 단순한 방법이다. 압축을 하면 단위 부피당 저장할 수 있는 수소 가스의 양이 증가하지만, 가한 압력에 정비례하는 것은 아니다. 고압에서 수소 가스는 이상기체의 법칙에서 크게 벗어나게 된다. 통상적으로 사용되는 175bar의 압력과 298K의 상온의 온도 조건에서 실린더에 저

장되는 수소의 양은 압축시 이상기체 법칙에 의한 값의 약 82%에 해당한다. 저장압력을 증가시키면, 이상기체 법칙으로부터 벗어나는 양도 커지고 저장 용기의 두께도 증가되어야 하므로, 기대한 만큼 효과를 보지 못한다.

보통 이용 가능한 스테인레스 실린더로 이동 가능한 수소량은 1wt.% 정도로 예측되고 있다. 이 수치는 약 50dm³ 부피의 실린더에 해당하며, 소형 수소 공급 분야의 경우는 더 작아야 할 것이다.

복합재료로 둘러싸인 용기를 사용한 경우 운송 가능한 수소의 무게 비율은 약 3배 이상이 증가할 수 있다. 일반적으로 알루미늄이나 thermoplastic과 같은 이음새가 없는 내부재가 필요하며, 실린더의 강도를 유지하기 위해 외부를 탄소섬유로 감아야 한다.

바. 금속수소화물 (Metal hydride)

지난 30년 동안 금속수소화물에 대한 상당수의 논문이 발표되었으며, 많은 발전이 이루어져 왔다. 금속수소화물은 수소저장의 수단으로서 자동차 분야에 대한 연구가 수행되어 왔으며, BMW는 1970년대에 hydrogen powered car program에서 hydride에 대하여 연구하였다.

또한 Nickel-metal hydride battery와 관련하여 많은 발전이 이루어져 왔다. 가장 적합한 특성을 가지는 재료를 찾기 위해서 많은 종류의 metal hydride가 연구되었으며, 일반적으로 수소는 PCT(Pressure-Composition-Temperature) 곡선을 따라서 가역적으로 흡장되며, 사용가능한 수소량은 curve의 평탄한 부분에 해당한다. 실제로 수소는 더 낮은 온도에서 흡장되며, 필요시 metal hydride를 더 높은 온도로 가열하여 방출시킨다.

가역적인 hydride의 문제점은 높은 가격과 큰 밀도이다. 특히 높은 밀도 때문에 상온의 시스템의 경우에는 수소를 1~2wt.% 정도밖에 저장하지 못한다. 그러나 가역적인 metal hydride는 무거운 매체이지만, 부피적 측면에서는 매우 경쟁력이 있고, 어떤 경우에는 액체 수소 자체보다 좋은 것으로 알려져 있다. 그렇지만 과정은 발열반응이므로 냉각을 해주어야 하며, 역으로 output이 필요할 때는 가스를 방출하기 위해 열교환 시스템에서 열을 공급해 주어야 한다. 따라서 전반적으로 실제 metal alloy 부피 이외에 추가적인 무게가 더해지게 된다.

수소저장에 적용 가능한 많은 종류의 금속수소화물이 있으며, 최적의 alloy 선택은 필요한 조건에 따라 달라진다. Mg계 alloy는 수소의 흡장과 방출시 높은 온도가 필요하기 때문에 이런 용도에는 적합하지 않다. 다른 두 가지 중요한 형태의 alloy는 FeTi 계

alloy와 LaNi₅계의 hydride이다. 다른 종류의 metal을 첨가하면 desorption압력이 298 K에서 0.4에서 23bar 정도로 변할 수는 있지만, 298 K에서 FeTi의 desorption plateau는 5.2bar, LaNi₅의 경우 1.6bar이다.

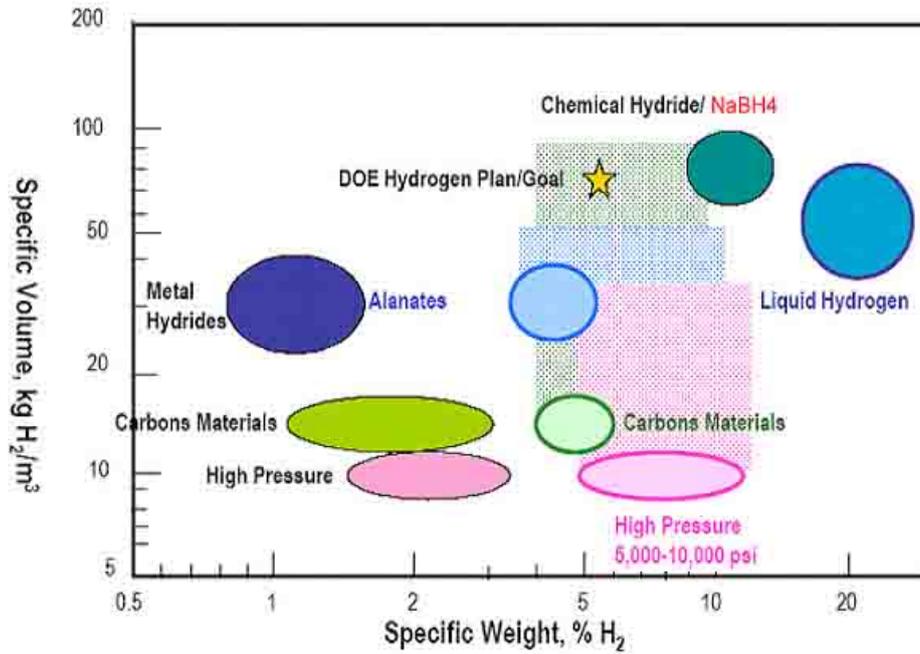
사. 화학적 수소화물(Cheical hydride)

<그림 3-1>은 현재 연구되고 있는 수소저장 시스템의 무계당·부피당 수소저장 밀도를 나타내고 있다. 미국에너지성(Depatment of Energy, DOE)에서 발표하는 수소저장 매체의 수소저장 목표치(6.5 wt.%, 62 kgH₂/m³)에 비교하여서 기존의 고압가스 저장법이나 금속수소화물을 이용한 고체법은 현재의 기술수준이 미흡하여 아직까지 산업화에 많은 문제점을 가지고 있다. 그리고 액화수소 저장법의 경우는 액화수소를 제조하는 공정이 매우 복잡하고 많은 비용이 소모되는 단점 때문에 역시 상용화에는 어려움이 있다. 그에 반하여 NaBH₄, CaH₂, LiH와 같은 화학적 수소화물(chemical hydride), 혹은 염 유사 수소화물이라고 불리는 수소화물은 이론적인 무계당·부피당 수소저장용량이 매우 커서 유망한 수소저장매체로서 인식되고 있다. 일반적으로 화학적 수소화물은 반응이 매우 높은 무색의 결정성 물질이다. 이러한 수소화물은 수소가 H⁻형태로 존재하며, 이와 같은 수소화물이 이온성을 갖는 것은 용점이 높은 전도도를 나타내고 용해된 할로겐화 알칼리 중에서 용액을 전해하면 양극에서 수소가 발생함에 따라 나타난다. 화학적 수소화물은 물과의 가수분해(hydrolysis)를 통하여 다음과 같이 반응한다.



일반적으로 H₂/H⁻ 전지의 표준전위는 -2.25V이므로 화학적 수소화물은 강한 환원제로서 작용한다. 예를 들어 LiH와 CaH₂는 합성화학에서 환원제로 이용되고 있으며, 는 특이나 금속산화물의 환원이나 나노크기의 재료 합성에 널리 이용되고 있다.

현재 화학적 수소화물로서 연구되고 있는 시스템은 크게 알라나이트 수소화물(Alanate hydrides), 알칼리금속 수소화물(Alkali metal hydrides), 그리고 붕소계 수소화물(Metal hydroborates) 등 3가지로 구분할 수 있다. 이중 알라나이트 수소화물은 NaAlH₄, LiAlH₄ 등이 있으며, 가역적인 수소 저장 용량이 5~6 wt.% 수준이며 비교적 경제적이다. 그러나 평탄압력구간(plateau region)이 2개이며 150~250 °C의 높은 운전온도와 낮은 수소화 반응 속도 등 몇 가지 문제점이 있다.



<그림 3-1> 다양한 수소저장 시스템의 수소저장 밀도
(DOE 2000 hydrogen storage report)

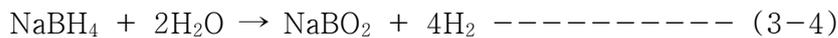
<표 3-1> 수소 생산 시스템에 대한 관련 기술의 비교

Assessment	Weight/Size	Power/Control	Safety	Ecology	Cost	특징
Reformed Petroleum	2	3	2	2	2	Reformer
Reformed Methanol	2	3	2	2	2	Reformer(200°C)
Metal Hydride	3	3	2	1	2	-
Liquid Hydrogen	3	3	2	1	2	고압수소탱크
Pressurized Hydrogen	1	1	2	1	2	고압수소탱크
Borohydride	1	1	1	1	1	수소저장합금의 5배 이상 저장가능, 반응속도가 빠름, 제어 용이

* 주) 1: Fine/acceptable, 2: Currently not good, but future potential, 3: Not

반면에 알칼리금속 수소화물은 알칼리 금속과 수소와 결합된 합금으로 CaH₂, LiH, KH 등이 있으며, 비가역적으로 반응하여, “one-shot”수소화물로 불리기도 하는데, 약 10 wt.%H의 높은 수소 저장 용량을 가진다. 또한 알칼리금속 수소화물은 물과의 가수분해 반응을 통해 수소를 발생시키며, 수소의 절반을 물로부터 얻음으로써 발생하는 수소량은 수소화물의 수소 저장 용량의 2배를 가지는 장점이 있다.

붕소계 수소화물은 알칼리 용액에 녹여서 안전한 수소의 저장 및 운반이 가능하며, 반응열이 낮고 촉매와 접촉을 통하여 수소를 발생시킬 수 있기 때문에 수소 발생의 조절이 매우 용이하다는 장점을 지니고 있다. 그러나 붕소계 수소화물은 알칼리금속 수소화물과 같이 비가역적 반응을 하며, 합금 가격이 비교적 높은 문제점이 있다. 붕소보로하이드라이드계 수소화물 중에서 최근 NaBH₄은 연료전지의 수소저장 및 공급 매체로서 가장 유망한 재료로서 인식되고 있다. NaBH₄의 가수분해 반응은 다음과 같다.



2. Sodium borohydride의 물리적 · 화학적 특성

몇몇 연구그룹의 보고를 통하여 X-ray분석결과 sodium borohydride는 상온에서 NaCl (FCC) 구조를 지니는 것을 알 수 있다. 단위격자 상수는 $a=6.151 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ (at 293K)이다. 저온(90 K)에서는 결정구조는 BCT구조를 변하고, 이때 격자상수는 $a=4.354 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c=5.907 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 이다. 저온에서 결정구조의 변화는 hydrogen 원자들 사이의 repulsive energy를 감소시키고, 190 K에서의 transition point는 hydroborate 이온(BO_2^-)의 서로 다른 orientation을 포함한 order-disorder point로서 제시된다.

Sodium borohydride (NaBH₄)의 물리적, 열역학적 특성이 표 3. 에 요약되어 있다. Sodium borohydride (NaBH₄)의 밀도는 1.074 or 1.04g/cc이며, enthalpy of formation 은 -46.15 or -45.63 kcal/mole, specific heat는 $0.55 \pm 0.01 \text{ cal/g/deg}$, 그리고 heat capacity 는 20.67 or 20.72cal/deg/mol, entropy는 24.26 or $25.5 \pm 1 \text{ eu}$, lattice energy 는 168kcal/mol, refractive index는 1.494, free energy of decomposition 은 24.6kcal/mol이다. 여기서 heat capacity는 분해에 의한 실제적인 최고온도인 400°C에서 측정되었다.

Sodium borohydride (NaBH₄)는 백색의 고체 물질이며, 약 400°C 까지 진공상태에서 안정하며, 높은 온도에서 느리게 수소가 발생한다. sodium borohydride는 습한공기에

서 물을 흡수해서 dihydrate로 변하고, 이것은 hydrogen과 Sodium metaborate(NaBO_2)로 분해된다.

NaBH_4 는 높은 유전상수를 지니며 metal ion을 녹일 수 있는 극성 용매에서만 녹일 수 있다. 이러한 다양한 용매에서의 solubility는 Table 3에 있다. NaBH_4 의 반응성은 pH와 온도(temperature, K)에 영향을 받으며, 가수분해반응의 속도(hydrolysisrate)는 pH가 낮아질수록 혹은 온도가 올라갈수록 증가한다. NaBH_4 salt는 알칼라인 용액으로부터 재결정화되며, water 내에서 salt의 용해는 hydrolysis 반응을 일으키고, 이때 생성물은 용매가 알칼라인 용액이 되게 하여 반응이 멈추게 된다. water내에 화합물 1M의 용액은 $\text{pH } 10.48 \pm 0.02$ 이고, $\text{pH} > 13$ 에서 hydrolysis반응은 매우 느리게 일어난다.

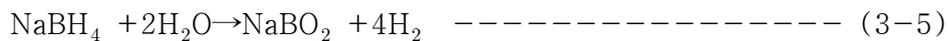
Property	LiBH_4	NaBH_4	KBH_4	RbBH_4	CsBH_4
Melting point, °C	268	505	585	—	—
Decomp. temp., °C	380	315	584	600	600
Density, g/cm^3	0.68	1.08	1.17	1.71	2.40
Refractive index	—	1.547	1.490	1.487	1.498
Lattice energy, kcal/mole	189.3	166.7	157	155	150.6
Enthalpy of formation, $\Delta H_f^\circ_{298.15}$ kcal/mole	-44.1	-43.8	-58	-59	-63
Entropy, S_{298}° , cal/mole/deg	-30.75	-30.19	-38.7	-43.0	-46.0
Structure	Ortho-rhombic	fcc	fcc	fcc	fcc
Space group	$Pcmm$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
M—B distance, Å	2.47	3.08	3.36	3.52	3.72

<표 3-2> Alkali Metal Tetrahydroborate의 물리적 특성

수용액에서 NaBH_4 는 dihydrate($\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)로 변하고 차가운 수용액에서 석출된다. 36.4°C 이하에서는 $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 solubility가 나타나는 반면에 36.4°C 이상에서는 anhydrous hydroborate(NaBH_4)의 solubility가 나타난다. 25°C 에서 $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 분해압은 6.23mm, 포화 용액 (1.49 molar) 내 물의 activity coefficient는 0.294, free energy of formation은 -145.2kcal/mol 로 계산된다.

2. Sodium borohydride의 가수분해(hydrolysis) 반응을 이용한 수소의 저장 및 발생

나트륨붕소수소화물(NaBH_4 , sodium borohydride)은 연료전지의 수소저장 및 공급매체로서 가장 유망한 재료로서 인식되고 있다. NaBH_4 의 hydrolysis반응을 통한 수소발생은 다음과 같다.



NaBH_4 는 먼저 10.8 wt.% (hydrolysis에 의한 물로부터 공급되는 수소를 고려시 21.3 wt.%)로서 LiBH_4 (13.8 wt.%H) 보다는 낮지만 KBH_4 (8.6 wt.%H) 보다는 큰 수소저장용량을 지니고 있다. 또한 보로하이드계 수소화물중에서 가장 낮은 합금가격을 형성하고 있으며, 낮은 반응열(NaBH_4 : 40.3kJ/kg , LiBH_4 : 54.7kJ/kg , LiH : 92.2kJ/kg)을 나타냄으로써 시스템의 안정성이 매우 우수하다. 그리고 NaBH_4 는 반응부산물 (by-product)인 NaBO_2 (sodium borate)의 NaBH_4 로의 재활용(recycling)에 관한 연구가 여러 연구그룹에서 활발하게 진행되고 있다. 물론 NaBH_4 는 비가역성이 큰 one-shot hydride 물질이기 때문에 recycling은 외부에서 에너지 공급을 통해서만이 이루어질 수 있으며 그 공정도 복잡한 것으로 알려져 있다. 미국의 Millenium Cell Co. 에서는 전기화학 반응을 이용하여 외부의 전기에너지를 공급하여 NaBH_4 의 recycling을 연구하고 있으며, 일본의 Kogakuin 대학의 Suda 등은 MgH_2 와 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 의 기계적 합금화 (Ball-milling)를 통한 NaBH_4 의 recycling을 연구하고 있다. 또한 Toyota 연구소의 Kojima 등은 고압($0.1\sim 7\text{MPa}$)의 수소분위기하에서 MgH_2 와 NaBO_2 를 고온($350\sim 750^\circ\text{C}$) 열처리를 통하여 NaBH_4 를 recycling하는 연구를 수행하고 있다. 따라서 이러한 일련의 연구들이 어느 정도 성과를 거둔다면 가격경쟁력을 갖춘 on-board system의 가장 유

망한 수소공급장치로의 산업화를 앞당길 수 있을 것으로 예측된다. 또한 NaBH₄수소 발생 시스템은 반응부산물인 NaBO₂가 환경친화적인 물질이라는 것도 장점이다.

NaBH₄는 알칼라인 용액에 녹여서 오랜 기간 저장이 가능하고 촉매 이외의 어떠한 것과도 반응하지 않는 안정성을 갖는다. 그러나 실제로 NaBH₄는 백색의 고체물질로서 공기 중에 노출되었을 경우 수분(H₂O)과 반응하여 자발적으로 수소(H₂)와 NaBO₂로 분해된다. 이를 자발가수분해(self-hydrolysis)라 하며 이는 NaBH₄의 손실을 의미한다. Kreevoy와 Jacobson 등은 이러한 NaBH₄의 자발가수분해 반응에 대한 자세한 연구를 통하여 NaBH₄의 가수분해가 주변의 pH와 온도와 관련이 있다는 것을 보고하였다.

$$\text{Log } t_{1/2} = \text{pH} - (0.34T - 1.92) \text{ ----- (3-6)}$$

여기서 t_{1/2}는 NaBH₄ 양의 절반이 분해되는데 소모되는 시간(half life time)을 의미하며, T는 켈빈온도(K)이다. 즉 NaBH₄ 가수분해반응은 주변의 pH가 높을수록 혹은 온도가 낮을수록 저하된다는 것을 알 수 있으며, 이는 NaBH₄를 pH가 높은 알칼라인 용액에 녹여서 저장할 경우 자발가수분해에 의한 손실 없이 안정적으로 오랫동안 수소를 저장 및 수송할 수 있다는 것을 의미한다. 예를 들어 상온(25℃) 및 pH =14의 알칼라인 용액 내에 NaBH₄를 저장할 경우 t_{1/2}는 426일(day) 이나 된다. 이와 같은 특징은 알칼라인 용액 내에 저장되어 있는 NaBH₄는 사용자가 원하는 장소 및 시간에 촉매(Catalyst)와의 접촉을 통해서만이 수소를 발생시키는 장점을 가지게 된다. 따라서 고성능 촉매는 NaBH₄의 수소발생 반응에 중요한 핵심기술 중의 하나이며, 이와 같은 NaBH₄의 촉매를 이용한 NaBH₄의 수소발생에 관한 기존의 문헌을 살펴보면 다음과 같다

Aiello 등은 온도의 상승을 통한 NaBH₄의 수소발생에 대한 연구를 보고한 바 있으며, Schlersinger 등은 Oxalic acid, Phosphrous acid 와 같은 산성 용액을 이용하여 알칼라인 용액 내의 NaBH₄의 가수분해반응을 연구한 바 있다. 또한 Brown 등은 CoCl₂, NiCl₂ 와 같은 물질이 용해되어 있는 용액을 촉매물질로 이용하여 NaBH₄의 가수분해 반응을 일으켰으나, 이들의 연구들은 모두 온도와 액상(liquid phase)의 촉매물질을 사용함으로써 촉매물질의 조절이 용이하지 못함으로써 수소의 발생 속도(H₂ generation rate)와 발생량(H₂ generation amount)에 대한 조절이 어렵다는 문제점이 있으며, 특이나 촉매의 재사용(reuse)이 불가능하다는 단점을 가지고 있다. 반면에 Korovov, Amendola, Suda등 연구 그룹은 최근 고상(solid phase)의 촉매물질을 이용함으로써 NaBH₄의 가수분해에

관한 연구결과를 보고하였는데, 이와 같은 고상의 촉매물질을 이용하는 방법은 촉매물질이 조절이 쉽고, 또한 NaBH_4 의 가수분해 반응을 수소의 발생속도가 사용되는 촉매의 양에 비례하므로 수소발생속도 및 발생량의 조절이 용이하다는 장점을 가지게 된다. 특이 나 촉매물질의 재사용이 가능함으로써 시스템의 가격을 낮출 수 있다는 장점을 가진다.

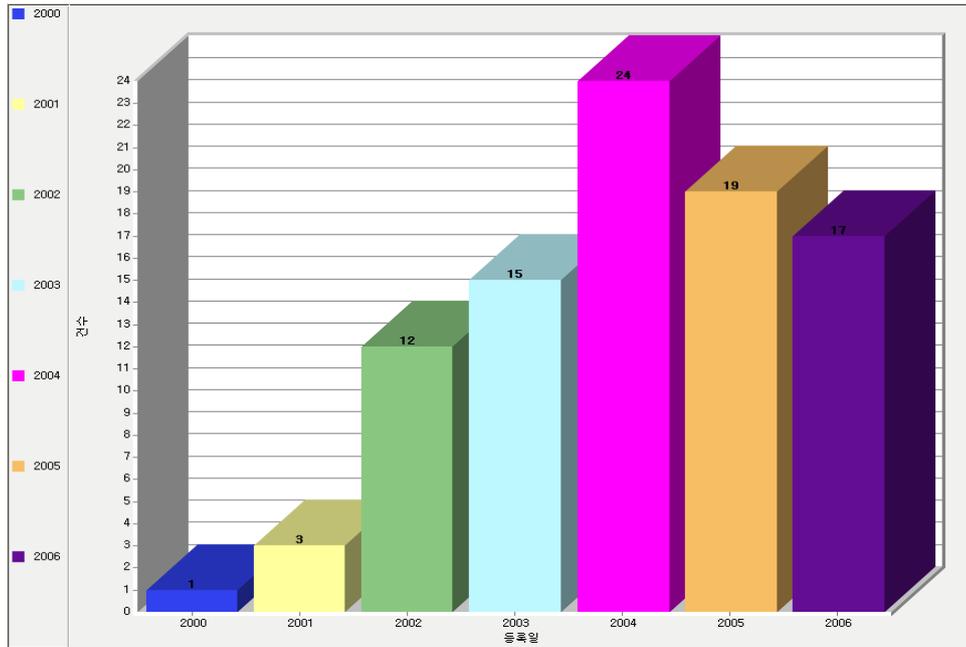
Korovov 등은 $\text{LaNi}_{4.5}\text{T}_{0.5}$ (T=Mn, Cr, Co, Fe, Cu, Al) 수소저장합금을 이용하여 NaBH_4 알칼라인 용액과의 접촉을 통한 수소발생 특성을 관찰하였으며, Suda 등은 불산 처리된 수소저장합금(fluorinated metal hydride)을 이용한 NaBH_4 의 hydrolysis 특성을 조사하였다. 수소저장합금은 저가(low cost)의 물질이면서 알칼라인 용액 내에서 soluble한 다른 원소들이 용출되면서 표면에 존재하게 되는 나노(nano) 크기의 Ni 상(phase)에 의해 효과적인 수소발생을 일으키고 있다고 보고하고 있다. 그러나 표면에 존재하는 Ni 상의 양이 적기 때문에 합금 전체의 무게로 고려된 수소발생속도는 낮을 수 밖에 없는 한계를 지닌다. 반면에 촉매물질로 Amendola 등은 Ru 촉매를, 일본의 Kojima 등은 LiCoO_2 위에 담지된 Pt 촉매와 같은 귀금속(Noble metal)을 촉매물질로 사용하여 NaBH_4 의 수소발생특성을 관찰하여 우수한 수소발생속도 및 특성을 확인하였으나, 이러한 귀금속 촉매는 소재의 가격이 너무 고가(high cost)이기 때문에 실제 시스템의 상용화에 큰 걸림돌로 작용할 수 있다. 따라서 NaBH_4 의 수소발생 반응에 대한 높은 catalytic activity를 지니면서 저가(low cost)의 가격 경쟁력이 있는 촉매 개발이 이루어져야만 한다.

NaBH_4 수소발생 촉매물질로서 가능성 있는 소재가 Co와 Ni이다. H.C.Brown 등은 Pt, Rh, Ru, Co, Ni 순으로 hydrolysis에 대한 촉매효과가 우수하며, 또한 Os, Pd 등은 촉매효과가 거의 나타나지 않는다고 보고하였으며, Levy와 Kafuman 등은 CoCl_2 나 NiCl_2 가 녹아있는 용액을 NaBH_4 알칼라인 용액에 주입하여 수소발생특성을 관찰하여 우수한 성능을 확인할 수 있었다. 또한 Co와 Ni은 Pourbaix diagram에서 확인해보면 강알칼라인 용액 내에서 전위내에서 Hydrogen evolution 전위내에서 산화막 형성없는 immunity 상태이며, 용출되지 않고 안정한 inert 원소이다. 또한 소재의 가격 면에서도 Pt, Ru에 비하여 수십분의 1정도밖에 되지 않는 낮은 소재가격을 형성하고 있기 때문에 본 연구에서는 NaBH_4 의 수소발생 반응에 매우 효과적이면서도 저가의 촉매물질로 Co와 Ni을 선정하여 NaBH_4 의 수소발생 특성을 관찰하고자 한다. 그리고 촉매의 종류뿐만 아니라 시스템에 적용되는 촉매극의 형태도 매우 중요하다. 분말 형태의 촉매 사용은 반복적인 사용이 어려워 촉매의 수명특성(Durability) 측정이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 반복적인 사용이 가능하고 촉매극 변형이 용이하여 Flexible한 system design이 가능한 페이스트(Paste) 형태의 촉매극을 제조하여 시스템에 적용시키고자 하며, 페이스트 촉매극

은 사용하는 첨가제의 종류나 첨가비율 등에 의해 성능을 개선이 가능하기 때문에 촉매극 제조조건의 최적화 과정을 수행하고자 한다. 또한 NaBH_4 알칼라인 용액의 제조조건의 최적화 과정도 이루어진다. 알칼라인 용액의 pH와 NaBH_4 농도는 수소발생특성에 중요한 변수로서 작용할 수 있기 때문에 이에 대한 최적화 조건을 찾는 것이 중요하다. 마지막으로 본 연구에서는 NaBH_4 의 수소발생 반응에 따른 촉매물질의 퇴화거동을 규명하고자 한다. Amendola 등은 NaBH_4 hydrolysis 반응에 따른 부산물인 NaBO_2 가 촉매전극에 침전되어 사이클 진행에 따른 수소발생능을 감소시킬 것이라 예상한바 있으며, Kojima 등은 XRD 분석을 통하여 촉매표면에 $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 침전되는 것을 관찰한바 있으나 그것을 퇴화거동에 관련시키지는 못하였다.

제 2 절 특허 동향 분석

1. 전체 연도별 특허 현황



<그림 3-2> 등록 연도별 특허 동향

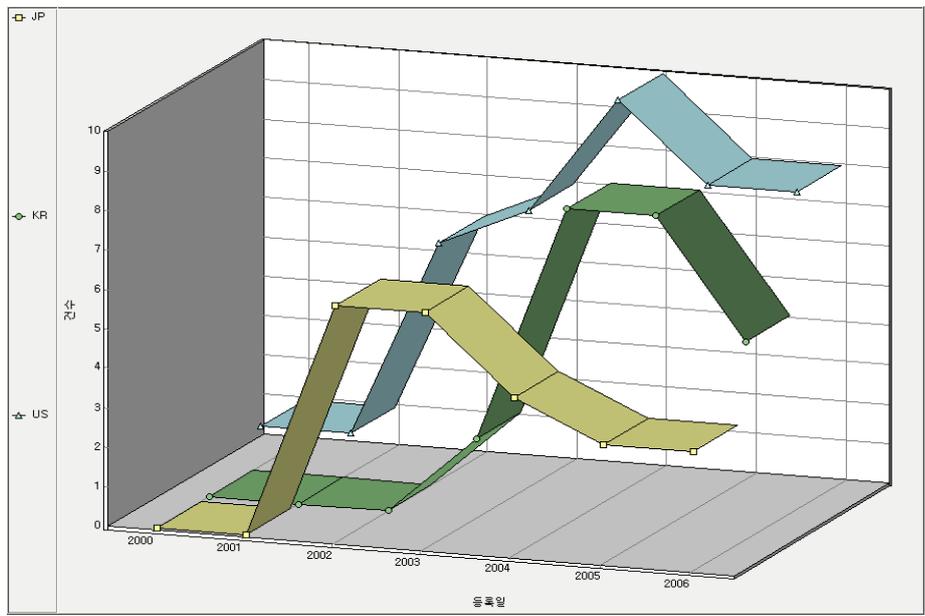
본 특허 동향 보고서에 사용된 특허는 미국/일본/한국 특허를 중심으로 공개되거나 등록된 특허를 기준으로 조사하였다. 조사한 특허의 기술 범위는 NaBH_4 를 이용한 수소 발생과 관련된 특허들로 [NaBH_4 를 이용한 수소 발생 시스템 기술], NaBH_4 에 포함된 수소를 발생시키는 [수소 발생 촉매 기술], NaBH_4 물질 자체를 제조하거나 NaBO_2 에서 NaBH_4 로 재생하는 [제조 및 재생 관련 기술], NaBH_4 를 직접 연료전지에 이용하여 전기를 발생시키는[Electrochemical Cell], NaBH_4 를 이용한 수소 발생 시스템 기술에 간접적으로 영향을 미치는 [부대 기술] 등으로 나누어서 조사하였다.

총 등록[일본:공개] 특허의 수는 91개였으며 등록일[일본:공개일] 기준 특허 등록 추이는 살펴보면 <그림 3-2> 과 같은 경향을 보인다. NaBH_4 와 관련된 기술은 2000년 이후부터 특허가 등록되기 시작하였으며 2002년 이후부터 급격한 증가를 보이고 있다.

<그림 3-2> 에서 보면 2005년 이후에 특허 등록 건수가 감소하는 것은 기술의 연

구가 활발히 이루어지지 않음을 의미하는 것이 아니다. 본 보고서는 등록되거나 공개된 특허로 분석하였기 때문에 특허가 출원되고 등록되기까지 2~3년 정도의 기간이 걸리므로 2003년 ~ 2006년의 특허는 그 수가 증가할 가능성이 있다.

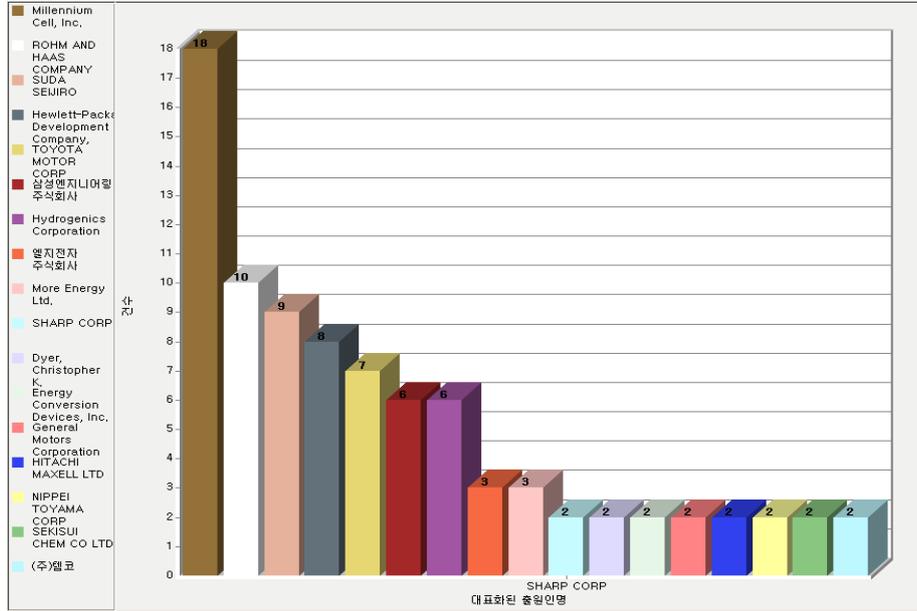
이러한 특허들을 각 나라별로 분석하여 <그림 3-3>에 나타내었다. 미국은 2000년에 특허가 등록되는 것을 시작으로 기술 개발이 활발하게 이루어지는 것으로 나타났으며, 일본은 2002년에 특허가 등록되었지만 미국 특허들도 2002년에 본격적으로 등록된 것으로 보아 비슷한 시기에 연구가 진행된 것으로 볼 수 있다. 이에 반해 한국은 미국과 일본에 비해 1~2년 정도 늦은 상황에서 시작하였지만 등록 특허의 수는 증가하는 경향을 보이고 있다. 아직까지는 기술의 개발 순서가 미국과 일본에서 발표되고 한국이 이를 뒤따라가는 상황이다. 하지만 최근 3년간(2004~2006년)은 일본보다 한국이 더 많은 특허를 등록시키며 관련 분야에 연구를 활발히 진행 시키고 있다.



	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
JP	0	0	6	6	4	3	3
KR	0	0	0	2	8	8	5
US	1	1	6	7	10	8	8

<그림 3-3> 국가별 특허 등록(공개) 동향

2. 출원인 분석



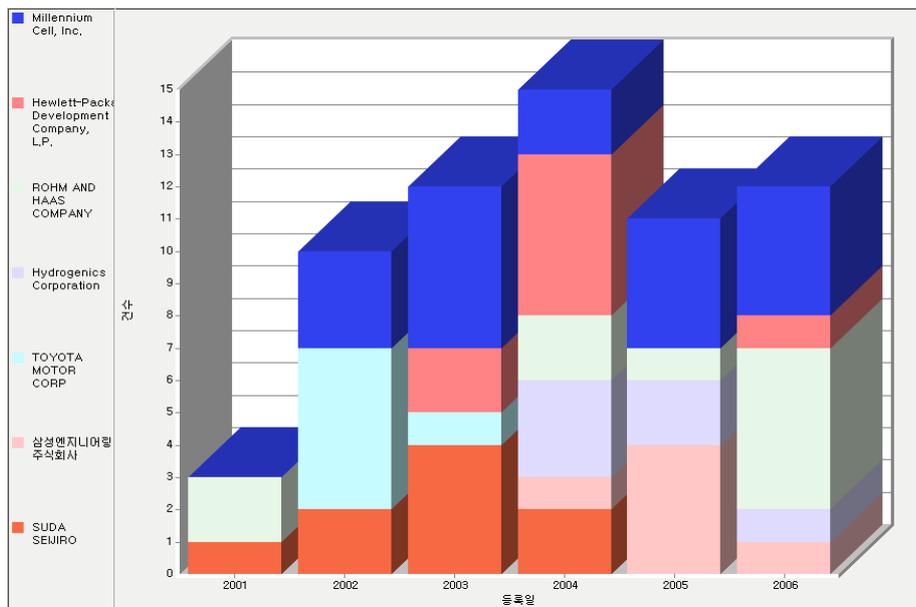
출원인	건수	출원인	건수
Millennium Cell, Inc.	18	General Motors Corporation	2
ROHM AND HAAS COMPANY	10	HITACHI MAXELL LTD	2
SUDA SEIJIRO	9	NIPPEI TOYAMA CORP	2
Hewlett-Packard Development Company, L.P.	8	SHARP CORP	2
TOYOTA MOTOR CORP	7	Dyer, Christopher K.	2
삼성엔지니어링 주식회사	6	Energy Conversion Devices, Inc.	2
Hydrogenics Corporation	6	SEKISUI CHEM CO LTD	2
엘지전자 주식회사	3	(주)템코	2
More Energy Ltd.	3		

<그림 3-4> 출원인별 특허 등록 현황

전세계 특허를 출원인별로 분석해 보면 <그림 3-4>와 같이 나타난다. 미국의 Millennium Cell이 18건의 특허를 등록시켜 가장 많은 특허를 보유하고 있으며, 미국의 ROHM & HAAS company가 10건의 특허를 보유하고 있다. 세 번째로 많은 특허를 등록하고 있는 출원인은 일본의 Suda로 9건의 특허를 보유하고 있으며, Hewlett-Packard, TOYOTA, 삼성엔지니어링 및 Hydrogenics corporation가 각각 6건~8건의 특허를 보유하고 있다.

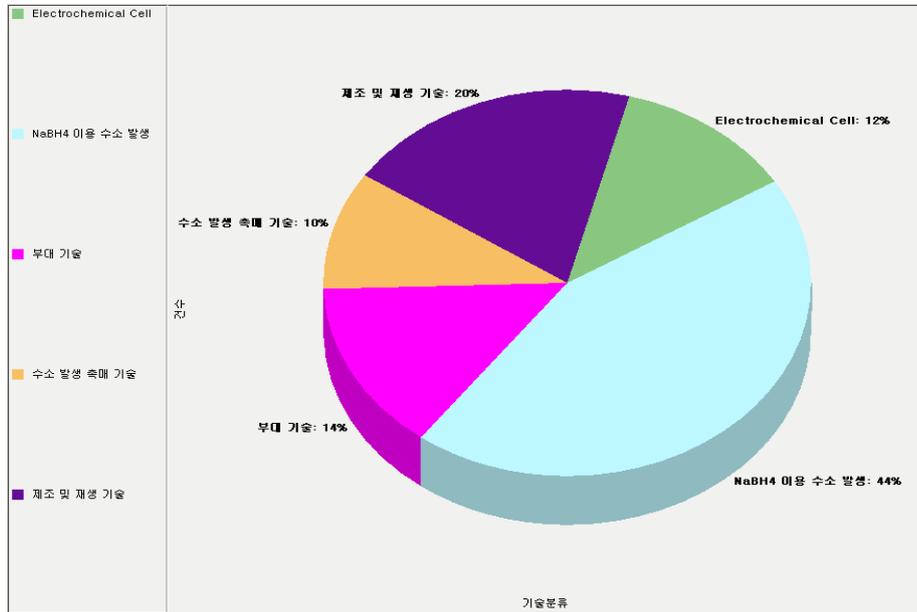
출원인들을 업종별로 살펴보면, ROHM & HAAS company, SEKISUI chem. 등의 화학관련 회사 Hewlett-Packard, 엘지전자, SHARP, HITACHI, Energy Conversion Devices 등의 전자관련 회사 TOYOTA, General Motors 등의 자동차 관련 회사 삼성엔지니어링, Hydrogenics corporation, More Energy 등의 에너지 관련 회사 등의 다양한 업종의 회사들이 본 기술과 관련된 연구를 진행하고 있다. 이는 본 기술이 어느 한 분야에 국한된 기술이 아니라 다양한 분야에 적용될 수 있는 기술이며, 기술의 확장성이 큰 미래 지향적인 기술이라고 하겠다.

주요 출원인들의 연도별 특허 등록 상황을 살펴보면 <그림 3-5>와 같이 나타난다. Suda 와 Millenium Cell, Rohm & Haas 등이 앞선 특허 등록으로 기술적 우위를 선점하고 있으며, Hewlett-Packard, 삼성엔지니어링 등이 후발 주자로서 활발한 기술 개발을 하고 있다. 특히 Millenium Cell은 매년 3~4건의 특허를 등록시키며 주도적으로 연구활동을 진행시키고 있다.



<그림 3-5> 주요 출원인/연도별 특허 등록 현황

3. 기술별 분류



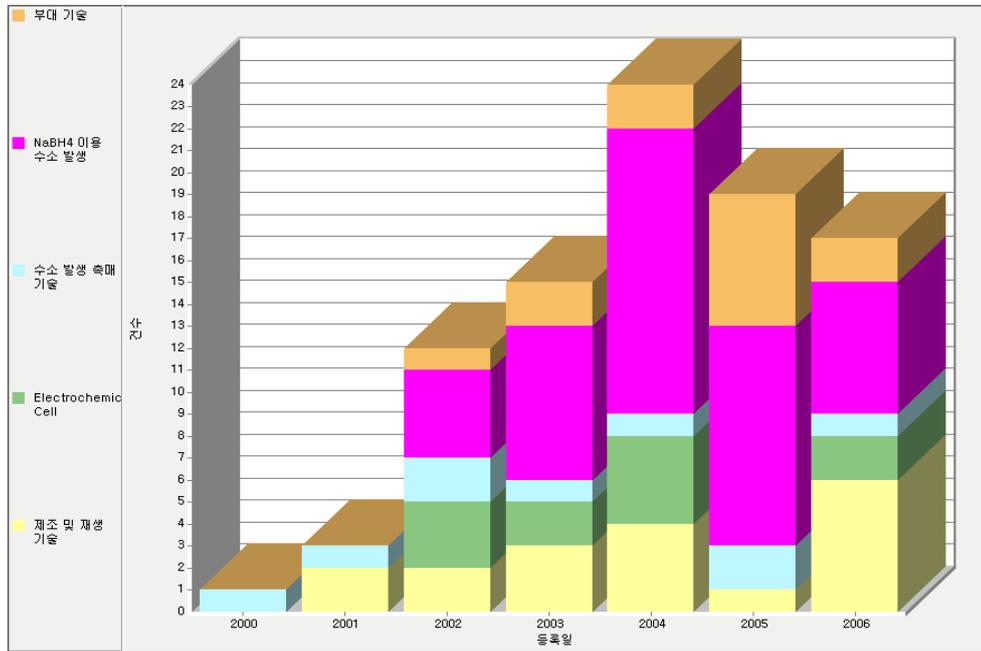
분류 기술	건수
NaBH ₄ 이용 수소 발생	40
제조 및 재생 기술	18
부대 기술	13
Electrochemical Cell	11
수소 발생 촉매 기술	9

<그림 3-6> 기술별 특허 등록 현황

본 기술과 관련된 특허는 크게 NaBH₄를 이용 수소 발생, 수소 발생 촉매 기술, 제조 및 재생 관련 기술, Electrochemical Cell, 부대 기술의 5가지로 나누어 분류하였다.

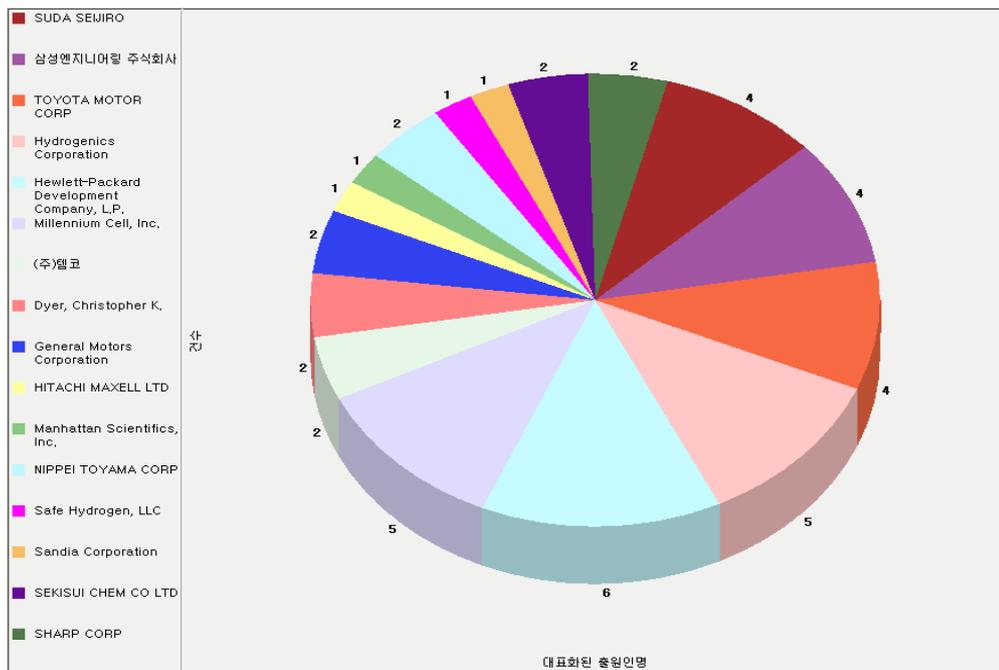
전체 기술 중 NaBH₄를 이용 수소 발생이 44%로 가장 많이 특허가 등록되었으며, 제조 및 재생 기술 과 부대 기술이 20%와 14%의 비중을 차지하는 것으로 나타났다.

이를 연도별로 살펴보면, <그림 3-7> 수소 발생 촉매 기술과 제조 및 재생 관련 기술 등 기초적인 기술의 개발이 초기에 주류를 이루었지만, 기술에 대한 연구가 진행됨에 따라 NaBH₄를 이용한 시스템 개발이 활발하게 이루어지는 것으로 나타났다. 이는 본 기술이 상용화되었을 때 응용 가능한 시스템을 미리 선점하기 위한 노력이라고 하겠다.



<그림 3-7> 기술에 따른 연도별 특허 등록 현황

가. NaBH₄를 이용 수소 발생

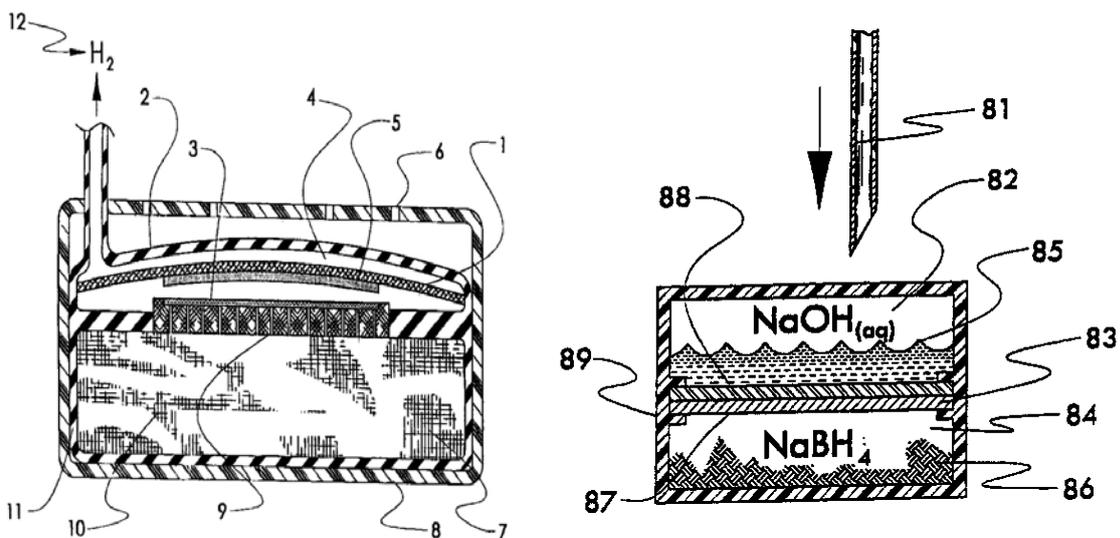


출원인	건수	출원인	건수
Hewlett-Packard Development Company, L.P.	6	삼성엔지니어링 주식회사	4
Millennium Cell, Inc.	5	SUDA SEIJIRO	4
Hydrogenics Corporation	5	TOYOTA MOTOR CORP	4

<그림 3-8> NaBH₄를 이용한 수소 발생 기술 특허 등록 현황

NaBH₄를 이용한 수소 발생과 관련한 기술의 주요 출원인은 Hewlett-Packard, Millennium Cell, Hydrogenics, 삼성엔지니어링, SUDA SEIJIRO, TOYOTA등이 있다. 실제적으로 주요 출원인들은 연료전지 업체와 연계하거나 독자적으로 시스템 개발을 하고 있어 상업화 가능한 모델을 만들기 위해 노력하고 있다.

주요 핵심 특허로는 기술 개발 초기에 출원한 Manhattan Scientifics의 <US 6,544,400>가 있다. 그 내용은 NaBH₄를 이용하여 수소를 발생시키는 발생 시스템에 관한 내용으로 <그림 3-9>에 나타나 있다. 모세관을 이용하여 흡수 매질에 머금고 있는 연료를 흡수하여 공급한다. 촉매로는 Ru를 사용하였으며 모세관 내에 촉매(Ru)가 코팅되어 있어 촉매와 연료와의 접촉면을 변화시키면서 수소 발생량 조절하게 된다. 이렇게 발생하는 수소량에 따라 모세관에서 공급되는 원료량이 결정되어 별도의 구동 장치 없이 수소 공급이 이루어지도록 하였다. 가스와 액체 분리막으로 실리콘 고무를 사용하였으며 원료를 고체 형태로 보관하다가 필요 시 사용 가능한 방법도 개발하였다.



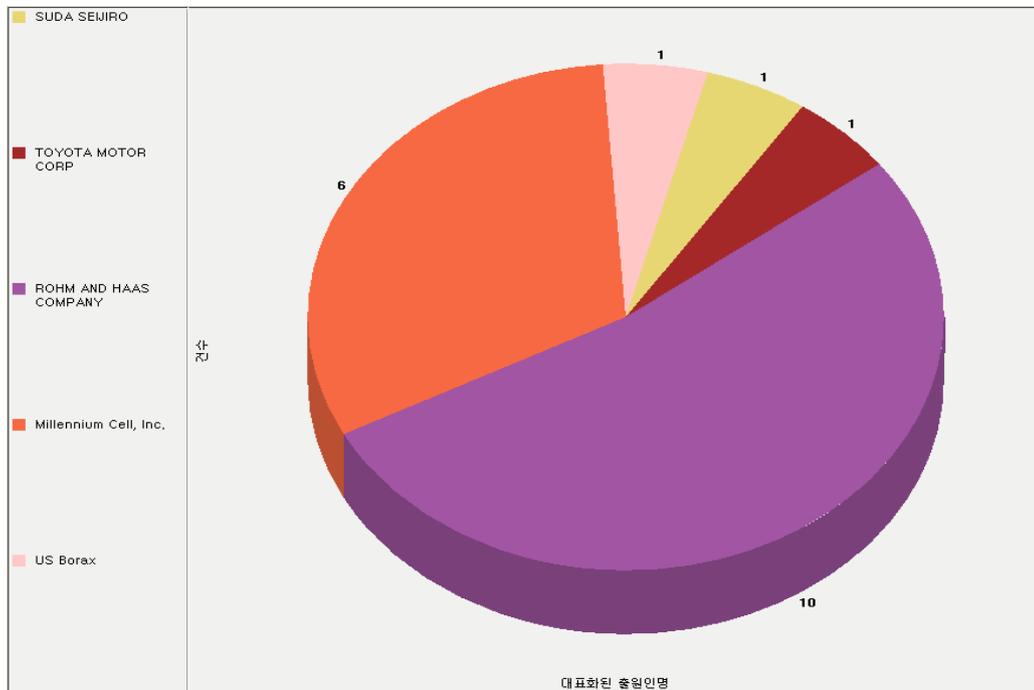
<그림 3-9> NaBH₄를 이용한 수소 발생 기술 특허 - <US 6,544,400>

나. 제조 및 재생 관련 기술

NaBH₄의 제조와 재생(NaBH₄가 수소 발생 반응을 거쳐 생성되는 부산물을 다시 NaBH₄로 환원시키는 공정) 관련된 기술이다.

이 기술은의 출원인은 ROHM & HAAS company, Millennium Cell, US Borax, SUDA SEJIRO, TOYOTA가 있다. 실제적으로 기술을 주도하는 출원인들은 ROHM & HAAS company와 Millennium Cell로 관련 기술 특허 중 84%를 차지하고 있다. 하지만 기존의 NaBH₄공정은 널리 알려진 기술이며, 주요 출원인들도 기존 공정의 보완 및 효율 향상 등의 기술을 개발하고 있어 새로운 대안 기술의 개발이나 기존 공정의 수정 등을 통한 연구가 이루어 진다면 후발 업체의 경쟁도 가능하다. 재생 공정의 경우 그 공정에 대한 특허는 등록되고 있으나 실제로 실험으로 검증된 자료를 가진 특허가 없어 실제적으로 적용 가능한 기술 개발이 필요하다.

주요 핵심 특허로는 NaBH₄의 재생 공정으로, 반응 에너지 계산을 통하여 에너지 효율을 향상시킨Millennium Cell의 <US 6,433,129>가 있다.



출원인	건수	출원인	건수
ROHM & HAAS company	10	US BORAX	1
Millennium Cell, Inc.	6	SUDA SEIJIRO	1
		TOYOTA MOTOR CORP	1

<그림 3-10> NaBH₄ 제조 및 재생 관련 기술 특허 등록 현황

기존 공정을 개선하여 에너지 효율을 57%로 개선하였다. 여기서 총 소요 에너지는 실제 NaBH₄ 생산을 위한 에너지 8,761 BTU/lb NaBH₄, 15% 에너지 손실 1,134 BTU/lb NaBH₄ 및 공정에 사용되는 탄소에 대한 에너지 8,935 BTU/lb NaBH₄의 합이다.

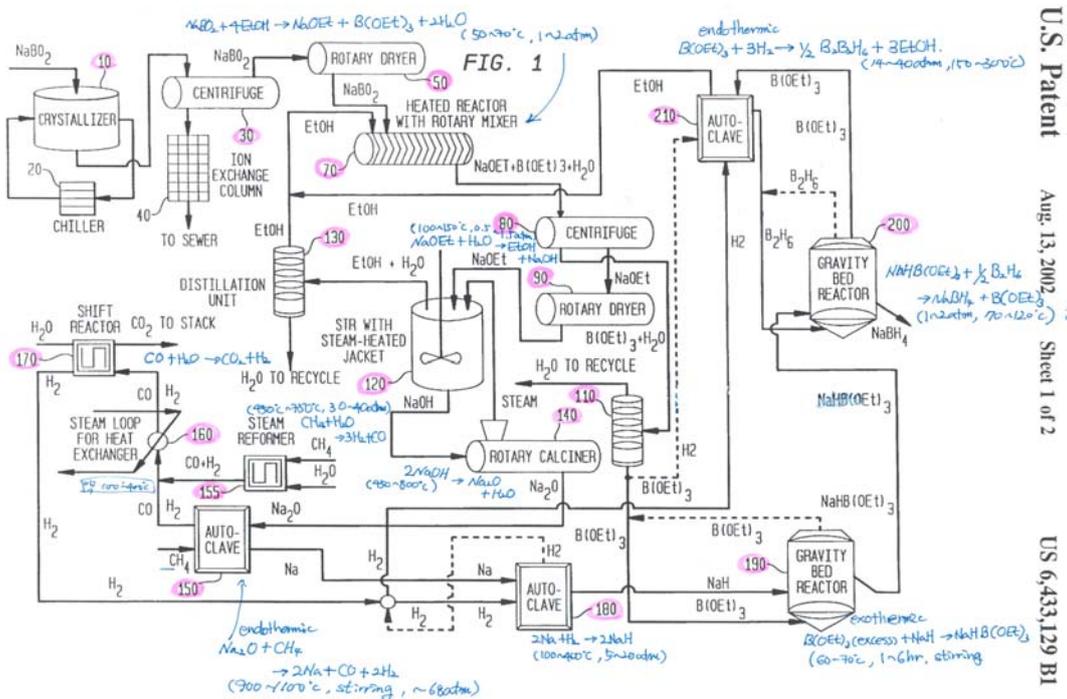
관련 반응식은 다음과 같다.

$4\text{NaBO}_2 + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	→	$4\text{NaHCO}_3 + 2\text{B}_2\text{O}_3$]126 BTU]133 kJ
4NaHCO_3	→	$2\text{Na}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,254 BTU	2,378 kJ
12HBr	→	$6\text{H}_2 + 6\text{Br}_2$	2,476 BTU	2,612 kJ
$2\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{C} + 6\text{Br}_2$	→	$4\text{BBr}_3 + 6\text{CO}$	2,285 BTU	2,411 kJ
$6\text{CO} + 6\text{H}_2\text{O}$	→	$6\text{H}_2 + 6\text{CO}_2$]571 BTU]602 kJ
$4\text{BBr}_3 + 12\text{H}_2$	→	$2\text{B}_2\text{H}_6 + 12\text{HBr}$	1,746 BTU	1,842 kJ
$2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{B}_2\text{H}_6$	→	$3\text{NaBH}_4 + \text{NaBO}_2$]2,730 BTU]2,880 kJ
$3\text{NaBO}_2 + 6\text{C} + 6\text{H}_2\text{O}$	→	$3\text{NaBH}_4 + 6\text{CO}_2$	8,761 BTU	9,243 kJ

반응에 Na₂O 대신 Na₂CO₃ 사용했을 경우 다음과 같은 반응식을 얻을 수 있다. 또한 이 경우 실 공정에서 소요되는 에너지가 10,075 BTU/lb NaBH₄에서 7,701 BTU/lb NaBH₄로 감소하므로 총 소요 에너지가 16,636 BTU/lb NaBH₄로 감소되어 효율이 65%로 개선된다.

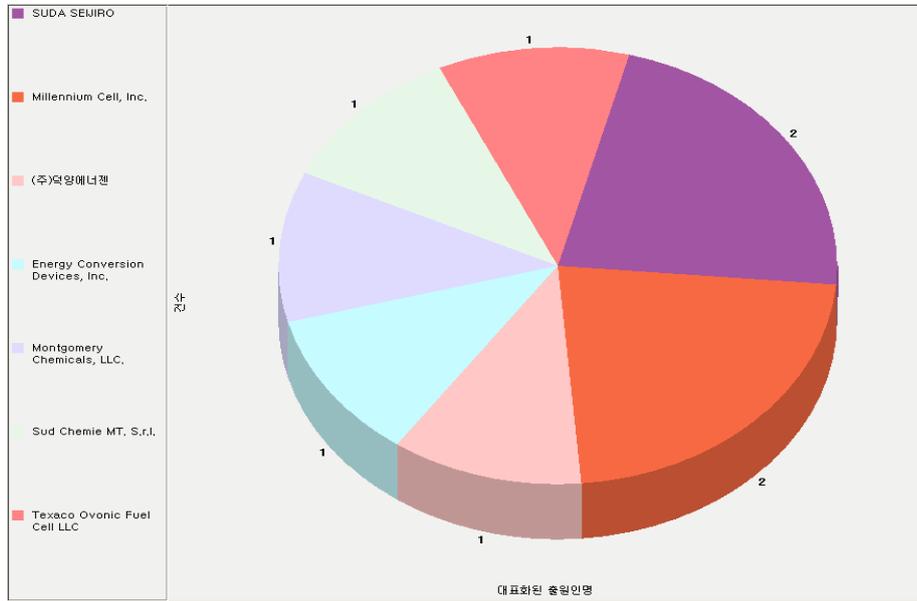
$4\text{NaBO}_2 + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	→	$4\text{NaHCO}_3 + 2\text{B}_2\text{O}_3$	"] 126 BTU	"] 133 kJ
4NaHCO_3	→	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	196 BTU	266 kJ
12HBr	→	$6\text{H}_2 + 6\text{Br}_2$	2,476 BTU	2,612 kJ
$2\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{C} + 6\text{HBr}_2$	→	$4\text{BBr}_3 + 6\text{CO}$	2,285 BTU	2,411 kJ
$6\text{CO} + 6\text{H}_2\text{O}$	→	$6\text{H}_2 + 6\text{CO}_2$	"] 571 BTU	"] 602 kJ
$4\text{BBr}_3 + 12\text{H}_2$	→	$2\text{B}_2\text{H}_6 + 12\text{HBr}$	1,746 BTU	1,842 kJ
$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{B}_2\text{H}_6$	→	$3\text{NaBH}_4 + \text{NaBO}_2 + 2\text{CO}_2$	635 BTU	"] 676 kJ
$3\text{NaBO}_2 + 6\text{C} + 6\text{H}_2\text{O}$	→	$3\text{NaBH}_4 + 6\text{CO}_2$	6,697 BTU	7,065 kJ

이상의 공정 개선을 통해 에너지 효율을 증대시켜 경제성을 제고 할 수 있으며, 이를 바탕으로 하여 <그림 3-11>과 같은 공정을 제안하였다.



<그림 3-11> 제조 및 재생 관련 기술 핵심 특허 - <US 6,433,129>

다. 수소 발생 촉매 기술



출원인	건수	출원인	건수
SUDA SEIJIRO	2	주식회사 덕양에너지	1
Millennium Cell, Inc.	2	Montgomery Chemicals, LLC	1
Energy Conversion Devices	1	Sud Chemie MT, S.r.l	1
Texaco Ovonic Fuel Cell LLC	1		

<그림 3-12> NaBH₄를 이용한 수소 발생용 촉매 관련 기술 특허 등록 현황

NaBH₄는 물과 hydrolysis 반응을 통하여 수소를 발생시키지만 그 양은 매우 적다. 따라서 NaBH₄ 수용액상에서 원하는 만큼의 수소를 발생시키기 위해서는 촉매가 필요하다. 시스템 구성에 촉매가 차지하는 비중이 매우 크기 때문에 이와 관련된 핵심 기술을 보유하고 있는 것이 중요하다.

촉매 기술은 물질이나 재료 자체에 관한 기본적인 특허와 실험등을 통한 기초적인 기술들만이 등록되어 있으며, 그 제조 및 수명등 촉매 자체의 성능 연구 및 시스템 응용 가능한 촉매의 장착 기술등은 아직 특허로 등록되고 있지 않다.

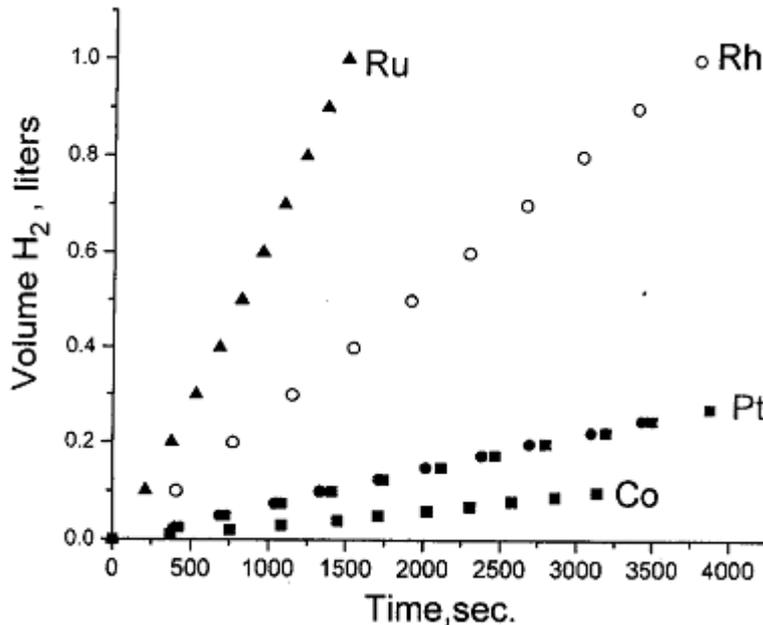
수소 발생 촉매 관련 기술의 주요 출원인은 Millennium Cell, SUDA SEIJIRO이며

각각 고유한 촉매 기술을 보유하고 있는 것으로 나타났다.

주요 핵심 특허로는 Ru등의 귀금속 촉매를 개발하여 수소 발생 실험 등을 수행한 Millennium Cell의 <US 6,534,033>가 있다.

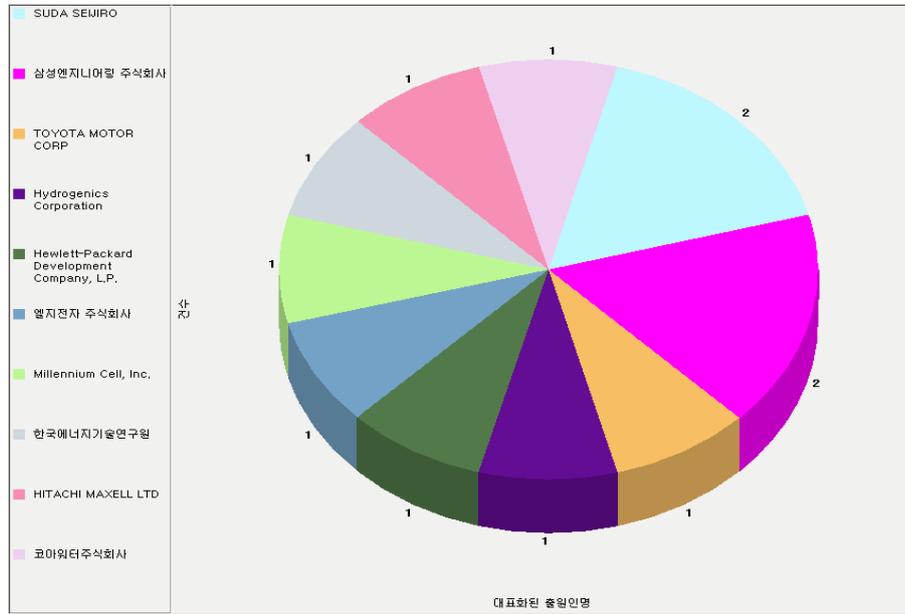
이 특허에서 사용되는 촉매는 Ru, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Rh, Re, Pt, Pd, Cr, Ag, Os, Ir 등의 전이 금속과 귀금속류의 원소들이다. 또한 높은 촉매 성능을 유지하기 위해 촉매의 크기를 작게하여 표면적이 넓은 촉매를 제조하였다. 이를 위해 100 마이크로미터 이하의 입자 크기를 가지는 촉매를 수소 발생에 사용하였으며, 25 마이크로미터 이하의 입자 크기를 가지는 촉매 개발에도 성공하였다.

촉매를 순수한 금속 입자 상태로 반응 시키게 되면 그 반응성을 조절하기 힘들기 때문에 촉매를 지지하거나 담지하는 지지체나 담지체가 필요하다. 수십 마이크로미터의 촉매 크기를 조절하기 위해서는 0.2~0.5mm정도의 미세줄(fine wire)이나 미세줄로 엮은 망 형태의 담지체로 제작하여 촉매를 담지한다. 대표적인 담지체로 IRA-400 resin을 사용하여 여러가지 귀금속 촉매에 사용하였다. 그에 대한 수소 발생 결과를 <그림 3-13>에 나타내었다. Ru, Rh, Pt, Co등이 수소 발생 시스템에 적용하기 위한 촉매들도 나타났고, 그 중 Ru촉매는 수소 발생 속도가 0.6ml/sec 정도로 다른 촉매들보다 우수한 것으로 나타났다. 이에 이 특허에서는 IRA-400 exchange resin에 Ru을 입힌 형태의 촉매를 시스템에 적용하고 있다.



<그림 3-13> 재료에 따른 수소 발생 촉매 성능 분석 - <US 6,534,033>

라. 부대 기술



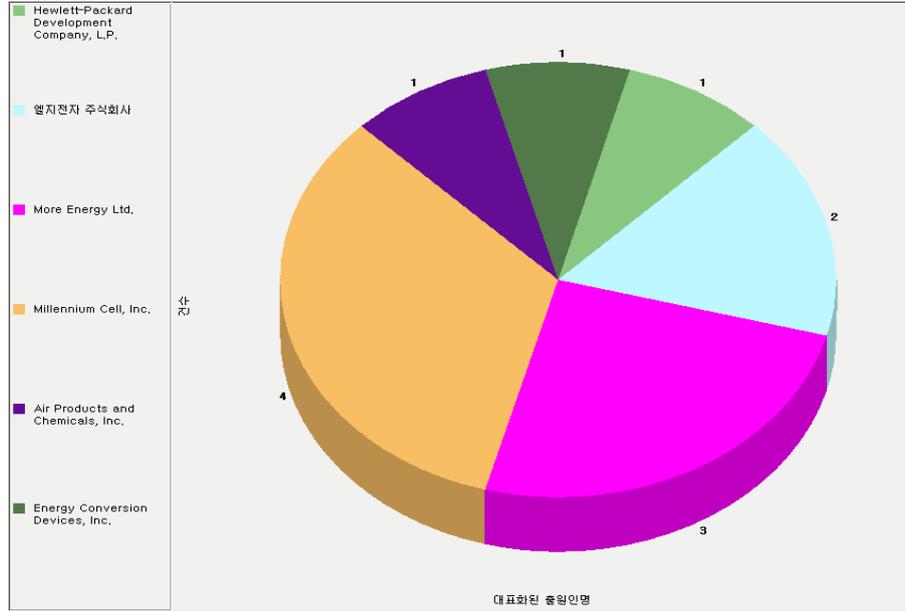
출원인	건수	출원인	건수
삼성엔지니어링 주식회사	2	Hewlett-Packard Development Company, L.P.	1
SUDA SEIJIRO	2	엘지전자 주식회사	1
TOYOTAMOTOR	1	한국에너지기술연구원	1
Hydrogenics Corporation	1	HITACHI MAXWELL LTD	1
Millennium Cell, Inc.	1	코아워터 주식회사	1

<그림 3-14> NaBH₄를 이용한 수소 발생 시스템 부대 기술 특허 등록 현황

NaBH₄를 이용하여 수소를 발생 시키는 시스템에서 촉매 기술, 반응 조절 및 제어 기술 이외에 기타 기술에 해당하는 특허도 시스템 기술이 개발되면서 부수적으로 증가하고 있는 상황이다.

주로 시스템 기술을 개발하는 출원인들이 수소 발생 시스템을 개발하면서 추가적으로 용해도, 시스템 안정화, 시스템 assembly, 시스템 조절, 용액 저장 방법 등의 주변 기술을 개발하여 특허로 등록하고 있다.

마. Electrochemical Cell



출원인	건수	출원인	건수
Millennium Cell, Inc.	4	Hewlett-Packard Development Company, L.P.	1
More Energy Ltd.	3	Air Products and Chemicals	1
엘지전자 주식회사	2	Energy Conversion Devices	1

<그림 3-15> Electrochemical Cell 관련 기술 특허 등록 현황

NaBH₄를 이용하여 수소를 발생시켜 연료전지의 수소 공급원으로 사용하는 기술 이외에, NaBH₄ 물질 자체를 직접적으로 이용하여 전기를 발생시키는 전지 형태의 기술이 또 다른 기술 흐름으로 연구되고 있다.

실제적으로 NaBH₄를 이용하여 수소를 발생시키는 기술 이전부터 특허가 등록되기 시작하여 최근까지 꾸준히 특허가 등록되어 지속적인 개발이 이루어지고 있다. 주요 출원인들을 살펴보면, Millennium Cell이나 Hewlett-Packard 등의 수소 발생 기술과 함께 연구하고 있는 출원인들과 엘지전자나 Energy Conversion Devices 처럼 전자 업계에서도 기존의 연료전지 대체용으로 개발하는 것으로 나타나고 있다.

제 3 절 수소 발생 매커니즘 연구

1. 이론적 배경

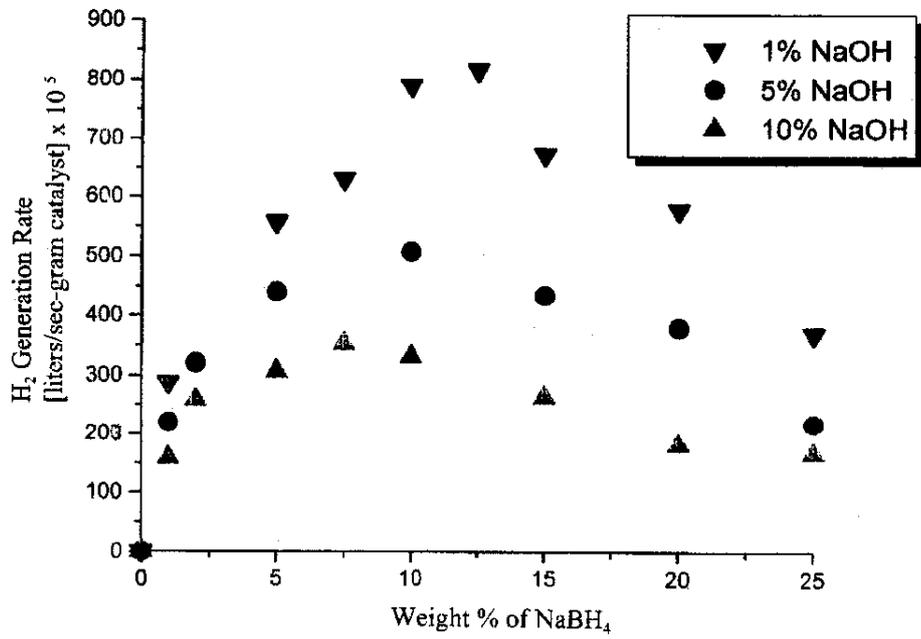
NaBH₄는 물과 만나면 수소를 발생시키는 반응을 한다.



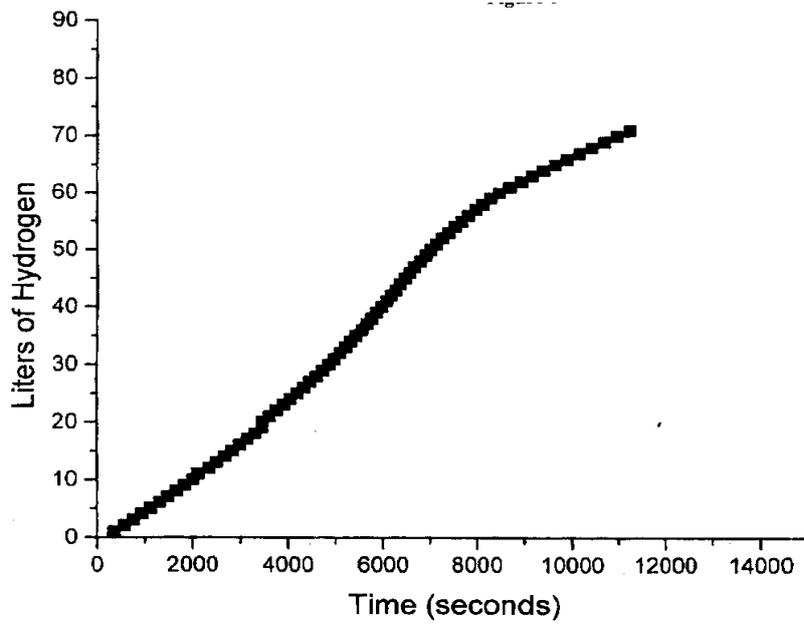
이 반응은 촉매 없이는 매우 천천히 일어나는 반응이지만 물과 만나기만 하면 수소가 발생된다. 매우 천천히 수소가 나오기는 하지만 이 발생된 수소로 인해 시스템 상에 문제와 연료 사용시간의 감소를 야기 시킬 수 있다. 이러한 NaBH₄가 촉매 없이 물과 반응해서 수소를 발생시키지 않는 안정한 상태를 유지하기 위해서 NaBH₄ 용액내에 첨가제를 넣는다. 안정화 첨가제로는 NaBH₄ 용액의 pH가 최소 7이상되는 물질을 사용해야 하며, pH13 이상 되면 안정한 상태를 유지하고, pH가 14가 되면 가장 적합한 안정화 첨가제 이다. 주로 수산화물(hydroxide) 계통의 물질이 안정화 첨가제에 적합하다. NaBH₄의 경우 NaOH가 적합하며 이는 LiOH등의 다른 수산화물을 첨가하였을 때, NaBH₄가 LiBH₄로 변해 순수 NaBH₄의 용해도가 감소하기 때문이다. NaOH를 안정화로 첨가하기 때문에 촉매를 이용한 본격적인 수소 반응시에 NaOH가 수소 발생에 영향을 미치는 가에 대한 평가가 선행되어야 한다. 이에 <그림 3-16>에 NaOH농도에 따라 수소 발생량에 미치는 영향을 나타내었다. NaOH의 농도가 증가할수록 수소의 발생속도가 감소되는 것으로 나타났다.

NaBH₄는 가수분해를 통해서 수소가 발생하지만 그 반응속도가 느려 효율성이 떨어지므로 수소 발생 속도를 높이기 위해 촉매를 사용한다.

주로 사용되는 촉매는 전이 금속과 귀금속류의 원소들이다. 예를 들면, Ru, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Rh, Re, Pt, Pd, Cr, Ag, Os, Ir 등이 있다. 높은 촉매 성능을 유지하기 위해서는 표면적이 넓은 형태로 촉매를 제조하여 한다. 표면적이 넓은 촉매를 얻기 위해서는 촉매의 크기가 작아야 한다. 일반적으로 100 마이크로미터 이하의 촉매 입자 크기를 가지는 경우에 높은 성능을 발휘할 수 있으며 25 마이크로 미터이하의 입자 크기를 가지는 촉매의 경우 그 성능이 우수하다고 하겠다. <그림 3-17> 에서 보면 같은 농도와 온도에서 NaBH₄를 이용하여 수소를 발생시키는 경우 시간에 무관하게 직선적인 상관성을 보이는 것으로 나타났다. 이렇게 NaBH₄와 물과의 반응시 촉매가 포함된 경우의 0차 반응(zero order kinetics)이므로 촉매의 표면적이 증가할수록 수소의 발생량은 증가하게 된다.

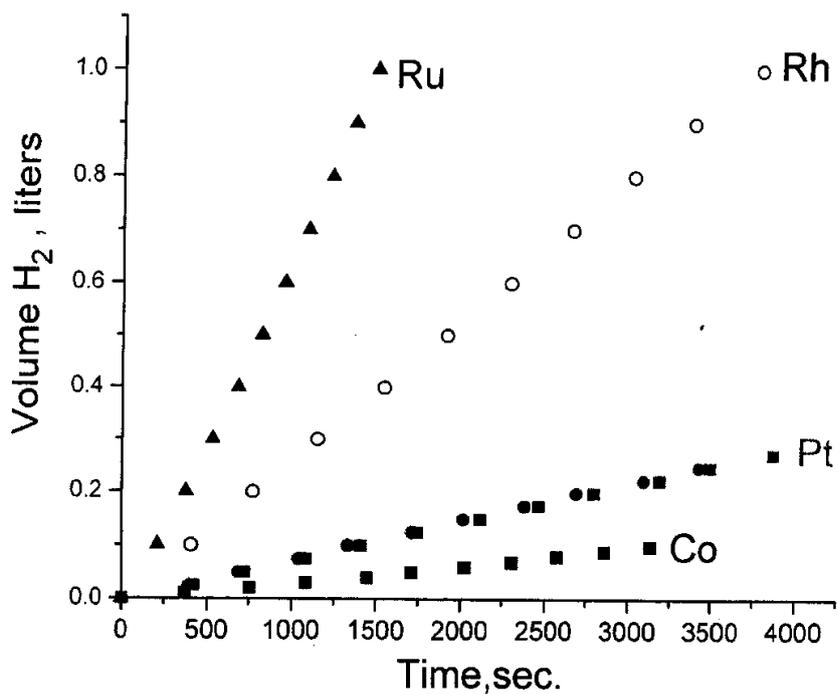


<그림 3-16> NaOH별 수소 발생 속도 분포



<그림 3-17> 시간에 따른 수소 발생량

촉매를 순수한 금속 입자 상태로 반응 시키게 되면 그 반응성을 조절하기 힘들기 때문에 촉매를 지지하거나 담지하는 지지체나 담지체가 필요하다. 수십 마이크론의 촉매 크기를 조절하기 위해서는 0.2~0.5mm정도의 미세줄(fine wire)이나 미세줄로 엮은 망 형태의 담지체로 제작하여 촉매를 담지한다. 대표적인 담지체로 IRA-400 resin을 사용하여 여러가지 귀금속 촉매에 사용하였다. 그에 대한 수소 발생 결과를 <그림 3-18>에 나타내었다. Ru, Rh, Pt, Co등이 수소 발생 시스템에 적용하기 위한 촉매들도 나타났고, 그 중 Ru촉매는 수소 발생 속도가 0.6ml/sec 정도로 다른 촉매들보다 우수한 것으로 나타났다. 이에 이 특허에서는 IRA-400 exchange resin에 Ru을 입힌 형태의 촉매를 시스템에 적용하고 있다.



<그림 3-18> 촉매별 시간에 따른 수소 발생량

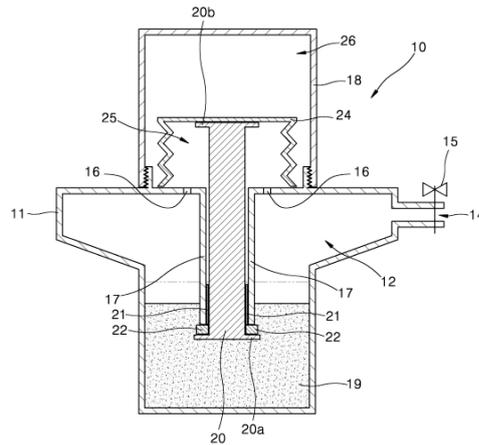
2. Batch type system

Batch type system은 한 공간안에서 반응물과 생성물이 공존하는 시스템이다.

Batch 형태의 반응기의 장점은 한 공간에서 반응물과 생성물을 함께 담지하고 있기 때문에 부피를 효율적으로 사용할 수 있고, 한 번 주입을 통해 지속적인 반응이 일어나게 된다.

하지만 이러한 형태의 반응기는 반응물과 생성물이 섞이면서 반응물의 농도를 희석시켜 반응속도를 감소시키고, 한 번 주입시 반응이 끝날때까지 반응이 일어나 중단하기가 쉽지 않다.

이러한 batch type system을 이용한 수소 공급 시스템을 살펴보면 다음과 같다.



<그림 3-19> Batch type system

시스템은 다음과 같이 구성되어 있다.

붕소 수소화물 용액을 수용하며, 수소 생성 반응이 일어나는 장소가 되는 하부공간은 생성되는 수소의 배출을 위한 게이트와 외벽에 수소생성촉매층이 코팅되어 있는 반응봉이 있다. 상부공간은 밀폐된 공간으로 벨로우즈와 벨로우즈내의 반응봉 상단으로 구성되어있다.

시스템이 구동되는 원리는 반응봉 하부에 담지되어 있는 촉매가 붕소 수소화물 용액과 접촉하게 되면 수소가 발생되고 필요이상으로 생성된 수소로 인하여 하부공간의 압력이 상승하게 되면 벨로우즈와 연결된 반응봉이 상승하여 촉매와 용액과의 접촉을 차단하게 된다.

다. 이렇게 되면 수소 발생이 중지되고 하부공간내에 채워져 있던 수소가 소모되어 압력이 내려가면 벨로우즈와 연결된 반응봉이 하강하여 촉매와 용액과 반응이 일어나 수소가 생성된다.

이러한 운동을 계속적으로 반복하게 되면 시스템은 일정압력을 유지하며 필요한 수소를 공급할 수 있게 된다.

각각의 시스템 구성요소를 살펴보면 다음과 같다.

먼저 촉매 담지부(21)에는 다양한 형태의 촉매를 담지 혹은 코팅 처리하여 수소 반응을 일어날 수 있도록 할 수 있으며, 필요 수소량에 따라 그 면적이나 촉매량을 조절하여 원하는 수소 공급량을 맞출 수 있도록 되어 있다.

촉매는 백금(Pt), 루테튬(Ru), 또는 코발트(Co)촉매 등이 사용될 수 있다.

벨로우즈(24)는 탄성이 있는 재질을 사용하여 압력에 따라 움직일 수 있도록 설계하였다. 재질의 종류에 따라 시스템에서 조절할 수 있는 압력 범위가 결정되며, 상부공간의 압력을 견디면서 반응봉을 지지할 수 있는 힘을 가지고 있는 재질로 선정하였다.

반응봉(20)은 벨로우즈와 연결되어 있으면서 하부공간의 압력을 벨로우즈에 전달하는 역할을 한다. 또한 촉매를 담지하여 반응정도에 따라 촉매와 용액과의 접촉을 결정해야 하므로 반응봉 하부는 액체에 대하여 밀봉되어야 한다.

상부공간(26)은 하부공간과 차단되어 있는 상태로 일정한 압력을 유지하고 있어야 한다. 보통은 외부공간과도 기밀을 유지한 상태에서 특정 가스를 주입하여 상부공간의 압력을 조절하게 되면 시스템 압력을 결정할 수 있게 된다. 하지만 대기압 상태에서도 시스템 압력을 결정할 수 있다.

하부공간(12)은 batch type 시스템과 유사한 형태로 반응물과 생성물이 공존하는 공간이다. 봉소 수소화물을 담지하고 있으며 촉매와 반응하여 수소를 공급한다. 시스템 압력을 결정하는 공간으로 용액의 양은 시스템에서 필요한 공급량 및 시간에 의해 결정되며 용액이 채워지지 않는 공간은 buffer 영역으로 발생한 수소를 저장하고 있는 동시에 저장된 수소의 양에 따라 압력이 결정되는 장소이기도 하다.

이와 같은 벨로우즈를 이용한 batch type 반응 시스템은 다음과 같은 효과를 갖는다.

첫째, 봉소 수소화물 용액을 사용하여 수소를 발생시키고, 내부 공간의 압력차를 이용하여 수소 생성 반응 속도가 자동적으로 조절되므로, 연료전지 기타 수소 수용처에 안정적으로 수소를 공급할 수 있다.

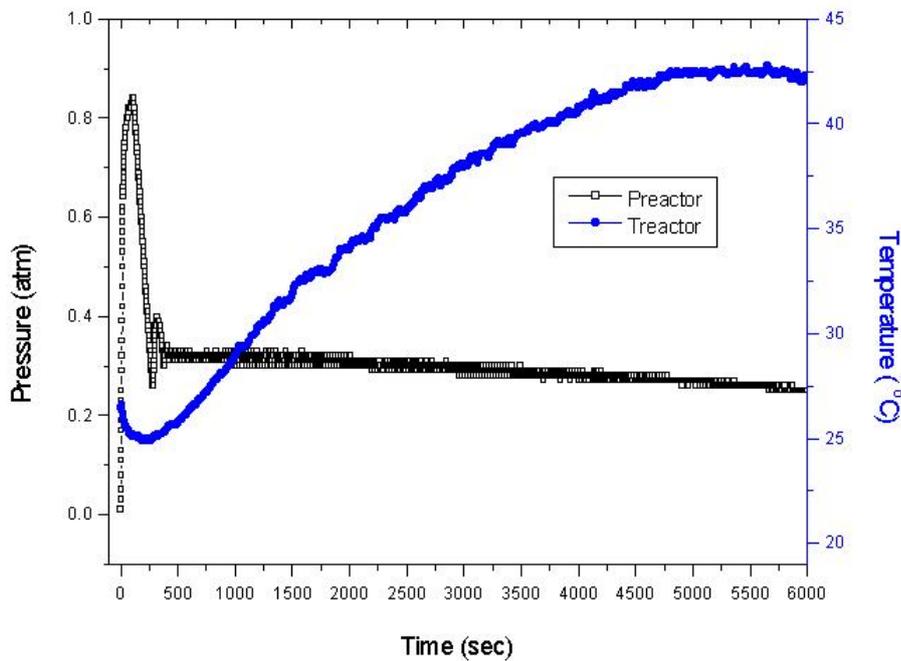
둘째, 종래의 수소 저장 및 공급 용기들과 달리, 시스템의 내압성이나 단열성이 요구되지 않으므로, 저렴하고 휴대하기 편리하다. 따라서 캠코더, 노트북 컴퓨터, 이동전화 등의 소형 전기제품에 사용될 수 있는 연료전지에 수소를 공급하는 장치로서 사용할 수 있다.

셋째, 구조가 비교적 단순하여 종래의 수소 저장 및 공급 용기들에 비해 내구성이 뛰어나

나며, 붕소 수소화물 용액을 재충전하면 반영구적으로 사용할 수 있다.

하지만 이러한 장점에도 불구하고 batch type 시스템의 가장 큰 단점으로 지적되고 있는 것이 수소 변환율이다. 붕소 수소화물 수용액이 모두 수소로 변환되는 것이 아니라 접촉하는 용액이 반응이 진행됨에 따라 반응물과 생성물이 혼합되어 반응물의 농도가 감소하게 된다. 이는 수소 발생량 감소와 더불어 수소 변환율 감소로 이어진다. 대체적으로 이러한 형태의 시스템은 수소 변환율이 50%를 넘기가 힘들다.

이러한 batch type system에 대한 구동결과가 <그림 3-20>에 나타나있다.



<그림 3-20> batch type system에 대한 온도와 압력 변화

시스템 압력은 벨로우즈의 재질과 시스템 내부 공간에 의해 결정되며, 본 시스템에서는 최대 압력 0.4atm로 설계되었으며 초기에는 촉매에 의한 격렬한 반응으로 시스템 압력이 증가하였으나 시스템 내부의 buffer 영역에 의해 압력이 완화되고 내부 조절 시스템에 의해 압력이 자연적으로 조절되어 압력이 0.2~0.4atm 사이로 안정적으로 되는 것을 알 수 있다.

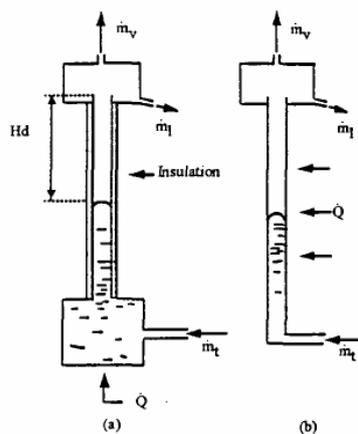
시스템 외부의 온도는 계속 증가하다가 40°C~45°C 사이를 유지하며 안정적인 모습을 보인다.

3. 열사이펀 시스템

3.1 이론적 배경

열사이펀은 발생하는 증기의 상승력을 용액의 순환에 사용하는 장치로서 주로 소형 흡수식 냉동기에서 장치를 간단히 구성하기 위하여 사용된다. 첫째, 소형 일중 효용 흡수식 냉동기의 사이클에서는 발생기와 흡수기의 압력차가 크지 않기 때문에 용액 펌프를 사용하지 않고 증기의 구동력만으로 용액을 흡수기에서 발생기로 보낼 수 있다. 둘째로는 증발기에서 원활한 열 및 물질 전달을 위하여 사용되는 냉매 순환 펌프 대신 열사이펀을 사용하여 냉매를 순환시켜 증발기에 산포하는 경우가 있으며, 마지막으로 소형 이중 효용 흡수식 장치에서 시스템 구성요소의 배치상의 필요에 의해서 발생기에 용액펌프와 함께 열사이펀을 사용하는 경우가 있다.

이렇게 소형 흡수식 냉동기에 널리 적용되는 열사이펀 양액(pumping) 특성에 대하여서는 학문적으로 연구, 발표된 자료가 거의 없으며 열사이펀은 주로 경험에 의존하고 있는 실정이다. 열사이펀은 가열방식에 따라 크게 두 가지의 형태로 구분할 수 있다. 하나는 양액관에 직접 열을 가하여 증기를 발생 시키는 형태이며 다른 하나는 가열부가 양액관 하부에 별도로 가열부가 양액관 하부에 별도로 가열부가 첨가된 형태이다. 흡수식 냉동기에 적용되는 열사이펀은 대부분 가열부가 별도로 존재하는 형태이며, 어떤 경우에는 두 가지 형태를 결합한 방식이 적용되기도 한다. 즉, 소형 흡수식 냉동기의 발생기 부분에서 가열된 기액 혼합물은 양액관을 타고 상승하면서 더욱 가열된다.



<그림 3-21> 열사이펀의 형태

3.2 열사이편의 원리

별도의 가열부가 없이 양액관 자체에 열이 가하여진다. 유입되는 액체는 관벽에서 열을 받아 기포가 발생되며 상승하게 된다. 관이 가열되므로 기포는 상승하면서 크기가 증가하고 서로 합쳐지면서 용액을 밀어 올린다. 증기발생량과 양액량은 여러 가지 작동 조건에 의하여 영향을 받는데 중요한 변수로는 사용되는 용액의 종류, 양액높이 사용된 관의 직경, 가열량, 시스템 내의 압력, 액체의 입구온도 등이다.

열사이편의 양액 기구(mechanism)는 가열부에 가해지는 열량이 증가함에 따라 기포가 증가하게 되고 발생된 기포는 서로 합쳐지면서 증기 피스톤을 이루고 이 피스톤의 부력에 의해 용액이 상부로 이송된다. 이러한 양액 과정은 간헐적으로 일어나며 열량이 증가함에 따라 주기는 점점 짧아진다. 열사이편의 시동 시에는 유입되는 액체의 온도가 낮으므로 기포의 발생량이 작고 기포의 크기도 작다. 기포는 상승하면서 주변에 있는 기포와 합쳐져 크기가 커진다. 정상 상태에서는 가열부에서 발생하는 증기의 양이 충분하므로 양액관으로 유입되는 순간부터 이미 관을 가득 채우는 크기가 된다. 이 기포는 상승하면서 압력이 감소하므로 크기가 증가하면서 피스톤의 역할을 하여 용액을 밀어 올린다.

가열부를 검사 체적으로 하여 정상상태를 가정하면 질량, 농도, 에너지 보존식은 다음과 같다.

		D_i : 양액관의 직경	(mm)
		h : 비엔탈피	(kJ/kg)
		H_L : 양액높이	(cm)
		m : 질량유량	(g/sec)
		p : 압력	(cmHg)
		v : 비체적	(m^3/kg)
		Q : 열전달량	(W)
		T : 온도	($^{\circ}C$)
		<u>그리스문자</u>	
		ξ : 용액농도	(wt%)
		$\Delta\xi$: 용액농도차	(wt%)

$$m_t = m_l + m_v \quad (1)$$

$$m_t \xi_t = m_l \xi_l + m_v \xi_v \quad (2)$$

$$m_t h_t + Q = m_l h_l + m_v h_v \quad (3)$$

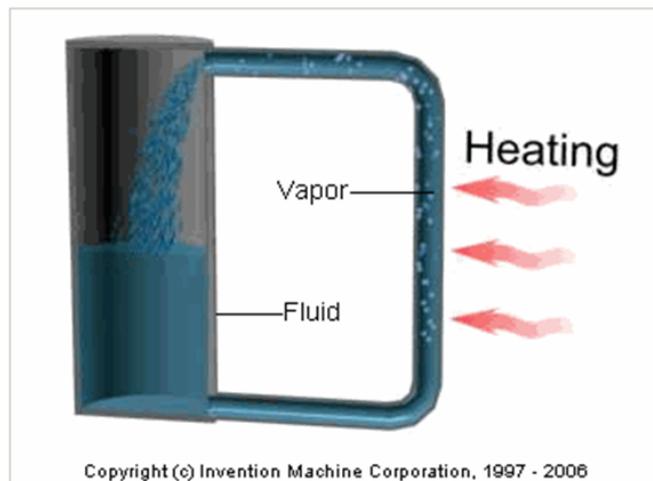
물을 사용하는 경우에는 농도 보존식은 불필요하며 A 수용액의 경우에 증기의 A 농도는 0 이므로 유입되는 용액의 농도를 알고, 증기발생량과 액체 유량을 측정하면 수용액의 농도와 농도차를 알 수 있다. 즉 식(1), (2)로부터

$$\xi_l = (1 + R_{v1}) \xi_t \quad (4)$$

$$\Delta\xi = R_{v1} \xi_t \quad (5)$$

가열부 내에서 증기의 거동은 기액면에서의 표면 장력과 비등의 형태에 큰 영향을 받는다. 가열부에서는 양액높이가 커질수록 핵비등의 거동을 보이던 것이 전이 비등의 영역으로 바뀌어 간다. 핵 비등하는 동안 기포들은 단지 어떤 순간에 가열표면의 작은 부분만을 차지하고, 대부분의 표면은 액체와 직접 접촉되어 있다. 핵비등은 가열 표면에서 기포가 생성되고 이탈하는 것을 용이하게 하는 데 효과적이다. 비등 과정을 촉진시키는 것은 과열 액체가 증기 속으로 플래쉬 되려고 하기 때문이다. 그러나 결국 많은 기포가 존재하게 되면, 가열표면에서 합치되어 절연 증기층을 형성하려는 경향이 있게 된다. 이 층은 아주 불안정하여 극소의 폭발이 일어나고, 또 이로 인해 가열표면으로부터 액체 본체 내로 증기가 분사되는 전이비등(transition boiling)을 하게 된다. 이 영역에서 온도차 증가는 증기막 두께를 증가시키고, 주어진 시간에 생기는 폭발 횟수를 감소시킨다. 온도차가 상승하게 되면, 열전달량과 열전달계수 모두가 떨어진다.

3.3 열싸이펀의 특징



<그림 3-22> 시스템에 적용하고자 하는 열싸이펀의 개념도

앞서 살펴보았듯이 열싸이펀의 기본원리는 밀폐된 튜브내에 작동유체(Working Fluid)를 주입하고 진공상태를 만들어주면 매우 작은 온도차에 의해서도 작동유체의 비등과 응축 과정을 통해 많은 양의 열플럭스를 전달할 수 있다는 것이다. 열싸이펀은 내부에 작은 양의 작동유체를 가지고 있는 단순한 구조의 튜브이다. 열을 열싸이펀의 하부에 가열하면 열싸이펀 내부의 작동유체는 증발하게 되며, 증발된 증기는 상부로 상승하며, 이때 상승한 증기는 튜브 외부의 냉각유체에 열을 전달하고 응축이 된다. 응축된 액체는 중력에 의해 튜브

내부표면을 따라 하부로 이동하게 된다. 이 연속적인 반복과정에 의해 가열유체에서 냉각유체로 열전달이 이루어진다.<그림 3-22>

열싸이펀의 열전달 능력은 튜브 체적에 대한 작동유체의 체적, 튜브 내부의 직경, 튜브 길이(증발부와 응축부의 길이비율), 증발부와 응축부 사이의 단열부 길이, 중력에 대한 방향(경사각), 작동유체의 종류에 따라 많은 영향을 받는다. 또한 어떠한 유체이건 이상적 밀폐 열싸이펀의 작동유체로 이용될 수 있는데 각 유체들은 사용되는 온도에 따라서 상이한 값을 나타낸다.

열싸이펀은 대량의 열수송 능력(잠열을 이용), 온도 분포의 균일화(증기류에 의한 열확산), 경량, 간단한 구조(중공 용기), 빠른 열응답 특성(증기 유속에 의한 열이동), 무중력에서 작동, 열류의 반도체성, 가열부와 냉각부의 분리 가능 등의 우수성 때문에 응용분야에 적용하기 위한 연구가 집중적으로 진행되어 왔다. 그 동안의 연구결과 열싸이펀이 주어진 작동범위에서 작동성능을 확보하기 위하여 단일성분의 작동유체를 사용하는 것이 요구되었으나, 최근에는 열전달 능력을 촉진시키기 위해서 가열벽면의 구조나 온도제어를 용이하게 하기 위하여 두 종류의 작동유체를 혼합하여 사용하는 열싸이펀에 대한 연구들이 진행되고 있다. 초기에는 통신위성 및 과학위성의 동력원으로 사용되는 핵발전로나 열전자 변화기에서 열유속의 변화로 효과적인 열방출에 이용되어 왔으며, 최근에는 고출력 전자 장비의 냉각, 전동기의 냉각, 산업용 열교환기, 급속 가열기, 냉동 및 공기조화장치, 가정용 냉난방장치, 지상 및 우주에서의 열제어 계통, 음향기기의 증폭기 등은 물론 생명공학에까지 무수한 이용 사례를 볼 수 있다. 그리고 오늘날 컴퓨터, 전자통신장비 및 자동차 분야 등에서 전자기기의 고성능화 및 고밀도 장착화에 따른 단위체적당의 발열량이 증대하고 있으나, 소형화, 컴팩트화 등의 요구에 따라 장착 공간의 크기가 극히 제한되고 있기 때문에 이러한 온도 상승을 억제할 수 있는 방열 및 냉각기기의 설치 공간도 한정되어 있다.

최근에 국내에서도 시대적 요구에 의해 열싸이펀에 대한 관심이 일어나고 있어 연구가 여러 분야에서 진행되고 있다. 이와 같은 다양한 응용 예와 에너지 이동의 고효율성을 가진 열싸이펀은 국내에서는 아직 실용화가 많이 이루어지지 않고 있다.

3.4 열싸이펀의 연구 동향

열싸이펀은 1950년대 터빈 기의 냉각에 적용하기 위해 개발되었으며 열싸이펀의 산업적 효용성이 입증된 후 수많은 연구가 이루어졌다. 이 분야의 연구는 용기내부의 유동 및 열전달 매커니즘, 열저항, 한계 열전달율에 관한 기초적인 연구와 열싸이펀의 응용기술에 관한 연구로 구분할 수 있다.

열싸이편에 관한 초기 연구는 터빈 깃의 냉각용 개방형 열싸이편에서 기-액 상변화를 이용할 때 낮은 온도차에서도 높은 열전달을 얻는 것이었다. 이후 Cohen은 원심장력을 이용하는 열싸이편을 제작하고 열전달 성능시험을 수행하였으며 작동유체의 충전율의 영향을 검토한 결과 작동유체 충전율이 열전달계수에는 영향을 미치지 않았으며, 작은 충전율에서도 안정되게 작동함을 확인하였다. 또한 Mital등은 적분 운동량 및 에너지 방적식으로부터 터빈 냉각용 열싸이편의 증발 및 응축 열전달에 대한 해석을 수행하였다. 그 이후 다양한 연구진에 의하여, 열싸이편의 열전달 성능은 작동유체, 작동유체의 양, 경사각, 튜브 내부 직경, 튜브 길이(증발부와 응축부의 길이 비율), 증발부와 응축부 사이의 단열부 길이, 열유속, 작동유체의 압력등의 변수에 많은 영향이 있다고 하였다.

3.5 열싸이편을 이용한 수소공급 시스템

일반적으로 연료전지나 기타 수소를 필요로 하는 장치에 수소를 공급하는 방법으로는, 기체 수소를 고압 저장한 후 공급하는 방법, 수소를 액화 저장한 후 기화하여 공급하는 방법, 탄화수소를 개질하여 수소를 생성한 후 공급하는 방법, 및 수소 저장 합금에 수소를 흡착시킨 후 이를 탈착시켜 공급하는 방법 등이 알려져 있다.

일반적으로 직접 저장 방법이 기체 및 액체 형태의 순수한 수소를 저장하기 위해 사용된다. 이러한 방법은 매우 높은 압력 및/또는 매우 낮은 온도에서 견딜 수 있는 특수하고 내구성있는 용기를 필요로 한다.

또 다른 일반적인 수소 발생 방법은 촉매 수증기 개질기(catalytic steam reformer)를 사용하는 것인데, 이는 촉매 수증기 개질기는 탄화수소를 수소와 이산화탄소로 전환시키는 것이다. 이 방법의 주요 단점은 개질로 인한 시간 지연과, 일산화탄소 및 이산화탄소와 같은 원치 않는 부산물이 생성된다는 것이다. 또한, 수소 저장을 위한 흡착 방법은 단위 부피당 낮은 수소 밀도, 물질의 악화, 및 탈착으로 인한 시간 지연 등을 포함하여 많은 문제점을 가진다. 이와는 달리, 촉매를 사용하여 붕소 수소화물로부터 수소를 발생시키는 방법이 당해 기술분야에서 많은 관심을 유발하고 있는데, 이 방법은 정상 운전 조건하에서 안정성이 있을 뿐만 아니라 안전하고 제어가능한 방법에 의해 수소를 방출할 수 있다는 잇점을 갖는다. 수소 발생을위해 보로수소화 나트륨 용액을 사용하는 몇가지 잇점에도 불구하고, 이 기술을 이용하는 수소 발생 시스템은 고효율, 설치 공간의 축소, 편리성의 측면에서 더한 발전이 요구된다.

기존의 가스 발생 장치는, 종종, 원료 이송을 위해 사용되는 펌프 및 열원(heating source)과 같은 보조 장치를 구비한다. 이러한 보조 장치는 에너지 이용 효율을 전체적으로

로 저하시키는 문제점이 있다.

이에 본 연구에서는 운전비용을 절감할 수 있는 열 사이펀 반응기 및 이를 구비한 수소 발생기를 개발하였다. 이를 통해 시스템을 구축할 수 있게 되었다.

본 연구에서 착안된 열사이펀 반응기는 반응 원료가 유입되어 촉매 반응이 일어나는 공간인 반응기 튜브를 말한다. 이는 반응 원료와 접촉하여 가스 발생을 촉진시키는 것으로, 반응기 튜브내에 배치되는 다공성의 촉매층을 구비하고, 반응기 튜브내에는 컨벡션 홀(convection hall)이 상기 반응기 튜브를 길이 방향으로 관통하도록 형성되어 반응 생성물을 배출시키는 것을 특징으로 한다.

열 사이펀 반응기는 "열 사이펀 효과(thermal siphon effect)"를 이용하는 반응기를 말한다. 이러한 열 사이펀 효과와 촉매 반응 공정의 조합은 무펌프 촉매 반응기(pumpless catalytic reactor)를 창출할 수 있게 한다. 열 사이펀 효과를 화학 반응기에 적용한 사례는 아직 없었다. 본 연구에서는 외부 전원 없이도 높은 전환율(high conversionrate)을 갖는 열 사이펀 반응기 및 이를 구비하는 수소 발생 시스템을 개발하였다.

시스템 구성요소를 살펴보면 다음과 같다.

반응기 튜브는 반응 원료가 유입되어 촉매 반응이 일어나는 공간이다. 이러한 반응기 튜브는 스테인레스스틸 등 임의의 공지된 재질로 형성될 수 있다. <그림 3-23>에서 반응기 튜브는 중공(hollow)이 형성된 원통형이지만, 이에 한정되는 것은 아니며, 사각형, 오각형 등 다른 다양한 형태로 형성될 수 있다.

촉매층은 반응 원료와 접촉하여 가스 발생을 촉진시키는 것으로, 반응기 튜브내에 배치된다. 이러한 촉매층은 다공성 매트릭스 형상인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 즉, 촉매층은 다공성 금속, 다공성 금속 산화물, 다공성 금속 분화물, 다공성 매체에 함침된 균질 촉매, 세라믹 물질, 무기산, 유기산, 실리카, 알루미나, 제올라이트, 유리, 직물, 직포, 부직포, 시멘트, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 촉매층에는, <그림 3-23>에 도시된 바와 같이, 적어도 하나의 중공(hollow)이 형성될 수 있는데, 상기 중공은 반응 생성물을 배출시키는 컨벡션 홀(convection hall)을 이룬다. 이러한 촉매층에서 형성될 수 있는 컨벡션 홀은 하나부터 두개이상의 중공에 의해 형성된다. <그림 3-23>에서 다양한 경우의 컨벡션 홀에 대한 경우를 도시하였다. 촉매층은 반응기 튜브보다 폭이 좁은 원통형이고, 반응기 튜브와 촉매층사이의 공간이 컨벡션 홀을 이루게 된다. 즉, 이 경우, 반응기 튜브내에 반응기 튜브보다 폭이 좁은(즉, 직경이 작은) 촉매층이 반응기 튜브와 서로 동심원을 이루며 배치되므로, 이들 사이에 여유 공간이 생기게 되며, 이 여유 공간이 컨벡션 홀을 이루게 되는 것이다. 컨벡션 홀의 개수와 크기는 가스의 유속, 및 가스와 부산물의 종류에 따라 변화될 수 있다. 컨벡션 홀은 반응기 튜브를 길이 방향으로 관통하도록 형성된다.

액체 흡수 패드는 반응기 튜브의 하단부에 분리 가능하게 밀착 배치된다. 여기서, 분리

가능하게 밀착 배치된다는 것은 반응기 튜브내의 압력이 소정의 기준치 보다 낮으면 액체 흡수 패드가 반응기 튜브에 밀착되고 상기 압력이 소정의 기준치 보다 높으면 액체 흡수 패드가 반응기 튜브로부터 분리되는것을 의미한다. 이와 같이, 액체 흡수 패드가 반응기 튜브에 밀착되거나 분리되는 원리에 관하여는 후술하기로 한다. 이러한 액체 흡수 패드는 액상의 반응 원료를 흡수하여 촉매층으로 이송하는 기능을 담당한다. 또한, 액체 흡수 패드는 반응기 튜브로부터 가스 및 부산물이 역류되는 것을 방지하는 기능을 담당한다. 액체 흡수 패드는 합성 또는 천연 섬유나 직물, 스폰지, 다공성 세라믹, 다공성 금속, 다공성 고분자, 및 이들의 혼합물일 수 있다.

절연층은 반응기 튜브의 외부면을 감싸도록 배치된다. 절연층은 반응기 튜브와 외기 사이의 열전달을 차단하여 반응기 튜브내의 열이 외부로 방출되지 않도록 하기 위한 것이다. 이러한 절연층으로는 단열 특성이 우수한 임의의 공지된 물질이 사용될 수 있다.

이러한 구성요소를 갖는 시스템은 다음과 같은 작동원리로 수소가 발생된다.

먼저, 액체 흡수 패드에 반응 원료가 흡입된다.

다음에, 반응 원료는 모세관 현상 및 습윤 현상에 의해 액체 흡수 패드와 접촉하는 촉매층으로 이송된다.

반응 원료는 촉매층과 접촉하면서 반응을 일으킨다. 이러한 반응은 주로 발열 반응으로서 반응기 튜브내의 온도를 증가시킨다. 반응기 튜브에서 생성된 열로 인해 반응기 튜브와 액체 흡수 패드 사이에 온도 기울기(temperature gradient)가 생겨 반응기 튜브내부의 반응 원료 이송이 가속화된다. 촉매 반응으로부터 생성된 열이 반응기의 자가 운전(self-operation)에 충분하지 않을 경우에는, 반응기가 외부 열원에 의해 가열될 수도 있다. 여기서, 자가 운전이란 반응 원료가, 펌프없이, 열 사이편 효과에 의해 반응기 튜브내로 자동적으로 이송되는 것을 말한다. 반응기 튜브내의 온도는 반응기 튜브의 외부면을 감싸도록 배치된 절연층에 의해 유지될 수 있다.

반응기 튜브내에서 촉매 반응이 진행되면서, 다량의 반응 원료가 가스 및 부산물로 전환된다.

마지막으로, 생성된 가스 및 부산물, 그리고 미반응된 반응 원료는 컨벡션 홀을 통해 반응기외부로 배출된다.

이러한 열사이편 반응기는 촉매층이 반응기내에 고정되어야 하므로 촉매와 함께 만들어진다.

스테인레스 스틸로 형성된 반응기 튜브내에 코발트-철 혼합 금속 촉매층을 충전한 다음 열산화 반응(thermal oxidation)시킴으로써 열 사이편 반응기를 제조하였다. 반응기 튜브는 길이가 6cm이고 폭이 1/2인치이었다. 촉매층은 <그림 3-23>에서 보듯이 하나의 중공이 형성된 원통형으로서, 중공, 즉 컨벡션 홀은 직경이 0.5cm로 형성하였다. 촉매층이 충

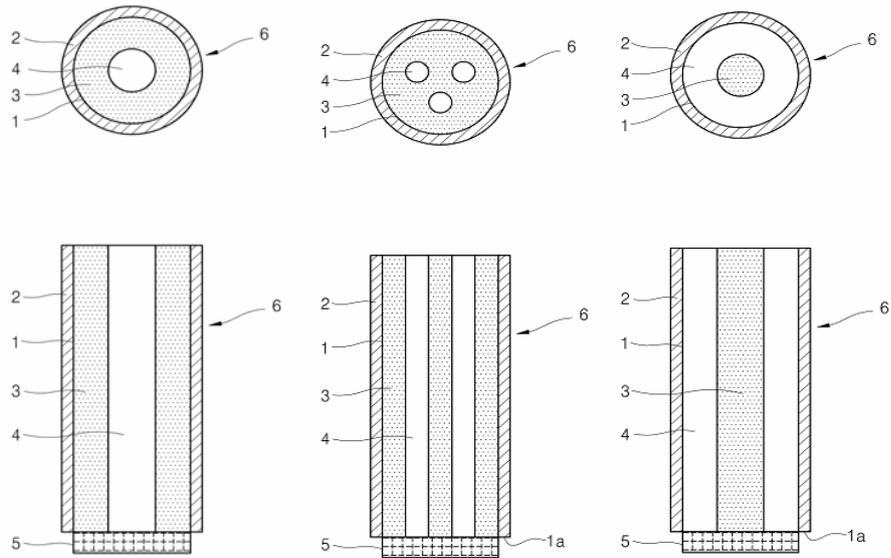
진된 반응기 튜브를 600°C의 온도로 공기중에서 2시간 동안 가열하였다. 또는 촉매층이 충전된 반응기 튜브를 부탄 토치로 10 내지 20분간 가열할 수도있다.

열싸이펀 반응기의 제작과 시스템 적용을 위하여 기본적인 수소 발생 실험을 수행하였으며 이를 <그림 3-24>에 나타내었다.

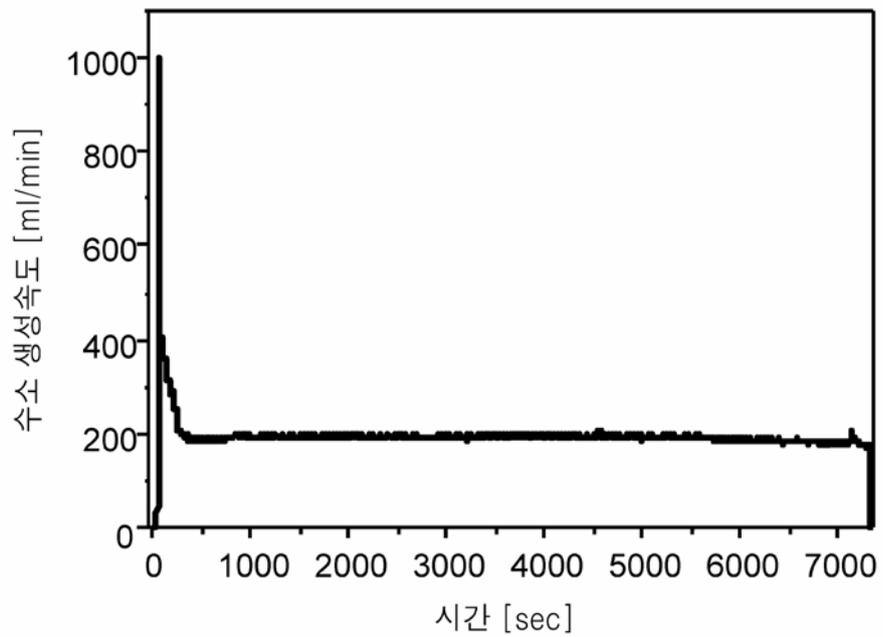
수소의 유속을 측정하기 위해 수소 생성 실험을 수행하였다. 먼저, Co/Fe 혼합 금속 산화물 금속층을 포함하는 열 사이펀 반응기를 반응조에 장착하고, 이 반응조에 20wt% NaBH₄, 5wt% NaOH, 및 75wt% 증류수를 함유하는 보로수소화 나트륨 용액(sodium borohydride solution) 50ml를 첨가함으로써 실험을 수행하였다. 일단 반응이 시작되면, 보로수소화 나트륨 용액이 외부 펌프 없이도 반응기의 일측 내부로 자동적으로 공급되었다. 수소, 물, 및 고체 폐기물은 반응기의 타측으로 배출되었다. 수소의 유속은 PC(personal computer)와 연결된 질량 유량계(mass flow controller)를 사용하여 측정하였다. 도 4는 본 실험에 의해 생성되는 수소의 생성 속도를 시간 경과에 따라 도시한 그래프이다. 도 4를 참조하면, 반응 초기에는 수소 생성 속도가 1,000ml/min까지 급격히 상승하였다가 대략 400초가 경과한 이후부터는 약 200ml/min의 일정한 유속으로 유지되는 것으로 나타났다.

결론적으로, 열 사이펀 반응기 및 이를 구비한 수소 발생시스템은 펌프가 불필요한 자가운전(self-operating)이 가능하고, 연료전지에서 요구하는 수소량에 따라 촉매와 용액을 적절하게 투입하여 주면 수소 발생량을 자동으로 조절할 수 있다.

이는 추가적인 전력소모량의 감소와 더불어 시스템에 단순해 지기 때문에 전체적인 운전비용을 절감할 수 있는 효과와 더불어 시스템 전체 부피 및 무게의 감소를 이룰 수 있어 많은 장점이 있다.



<그림 3-23> 열싸이펀 반응기 튜브의 종류



<그림 3-24> 열싸이펀을 이용한 수소 발생 실험 결과

4. 아미노산을 이용한 수소 발생 매커니즘

본 과제에 주된 테마는 붕소 수소화물을 이용한 수소 발생 시스템이다. 그러나 붕소 수소화물을 금속 산화물 촉매에 의한 반응으로만 발생시키는 것이 아니라 새로운 매커니즘을 개발하여 기술에 대한 선점을 이루려고 하였다.

이에 아미노산을 이용한 수소 발생 방법을 개발하였으며, 이는 수소 발생시 발열량이 감소되고 수소 발생 속도가 향상된 아미노산을 이용한 수소 제조 방법이라고 하겠다.

수소를 발생시키기 위한 방법으로서, 금속촉매나, 유기 또는 무기 산(예를 들어, 초산, 황산 등)을 이용한 붕소 수소화물의 가수 분해는 다량의 열을 발생시킨다. 이와 같이 발생한 다량의 열은 자연 냉각에 의존할 경우 냉각 속도가 느려 수소 발생량의 조절에 많은 제약이 주기 때문에, 수소 발생 장치에 열교환기 등의 냉각 시스템이 설치될 필요가 있다. 이에 따라, 수소 발생 장치의 전체 크기가 증가하게 되므로, 이와 같이 발생하는 다량의 열은 수소 발생 장치를 소형화하는데 있어서 큰 걸림돌이 되고 있다.

이러한 문제들을 해결하기 위하여, 소형 수소 발생 장치에 있어서, 제조비용을 낮추고 발열량을 줄이면서도 원하는 양의 수소를 발생시키는 기술의 개발이 시급히 요청되고 있다.

따라서 본 과제에서는 붕소 수소화물과 양쪽 이온성 물질(zwitterionic material)을 혼합하고 여기에 용매를 첨가하여 혼합물을 용해시킨 후 용액으로부터 수소를 발생시키는 기술을 개발하였다.

양쪽 이온성 물질은 양이온과 음이온을 동시에 포함하기 때문에 전기적으로는 중성의 성질을 띤다. 따라서, 이러한 물질들은 용매에 녹아 이온성 물질과 결합할 경우 음이온과 양이온 사이에서 브리지(bridge) 역할을 함으로써 두 이온 사이의 전자적 성질에 영향을 미칠 수 있다.

이러한 양쪽 이온성 물질로는 아미노산이나, 베타인류(betaines) 또는 일리드류(yllides)의 물질들이 있다. 이들 중 사용 가능한 아미노산은 글리신(Glycine), 알라닌(Alanine), 발린(Valine), 류신(Leucine), 이소류신(Isoleucine), 트레오닌(Threonine), 세린(Serine), 시스테인(Cysteine), 메티오닌(Methionine), 아스파르트산(Aspartic acid), 오르니틴(Ornithine), 아스파라긴(Asparagine), 글루탐산(Glutamic acid), 리신(Lysine), 아르기닌(Arginine), 히스티딘(Histidine), 페닐알라닌(Phenylalanine), 티로신(Tyrosine), 트립토판 (Tryptophan), 프롤린(Proline), 옥시프롤린(Oxyproline), 이 있다.

또한, 양쪽 이온성 물질은 촉매로 작용하는 것이 아니기 때문에, 촉매에 비해 상대적으로 많은 양이 사용되지만, 상기 물질로서 가격이 저렴하고 독성이 없는 아미노산이 사용될

경우 경제적인 뿐만 아니라 생성되는 부산물도 아미노산과 결합한 염이기 때문에 환경 친화적이어서 무해하다.

용매는 보로수소화 금속과 양쪽 이온성 물질의 혼합물을 용해시키고 이어서 수소를 발생시키는 기능을 담당한다. 용매는 보로수소화 금속 100g에 대하여 100g ~ 10000g이 첨가되며, 1000g ~ 5000g이 적절한 양으로 볼 수 있다. 용매의 첨가비율이 100g 미만이면 보로수소화 금속중 일정량이 용해되지 못하므로 바람직하지 않고, 첨가비율이 10000g를 초과하면 수소 발생 장치의 부피가 지나치게 커지므로 바람직하지 않다. 이러한 용매로는 물이나, 알코올 등의 유기용매가 사용된다.

보로수소화 금속이 용매에 용해될 경우 이온화가 이루어져 금속의 양이온과 할로수소화물의 음이온으로 나뉘어지게 된다. 이후, 이들 양이온과 음이온 사이에 양쪽 이온성 물질이 작용함으로써 할로수소화물의 가수분해 속도 및 가수 분해시 발열량을 변화시키게 된다. 보다 구체적으로, 양쪽 이온성 물질은 할로수소화물의 가수분해속도를 높이고 가수 분해시 발열량을 감소시킨다

보로수소화 금속(metal borohydride)과 양쪽 이온성 물질은 보로수소화 금속 1몰에 대하여 양쪽 이온성 물질이 0.1~10몰에서 혼합되며, 0.1~1몰의 양이 적절한 혼합비율이라고 하겠다. 양쪽 이온성 물질의 혼합비율이 0.1몰 미만이면 양쪽 이온성 물질이 할로수소화물의 가수분해 속도 및 가수 분해시 발열량에 미치는 영향이 거의 없어 바람직하지 않고, 상기 혼합비율이 10몰을 초과하게 되면 가수분해 속도 및 발열량에 미치는 영향은 더 이상 증가하지 않으면서 아미노산의 불필요한 낭비와 수소 발생 장치의 부피의 불필요한 증가를 가져와 바람직하지 않다.

보로수소화 금속과 양쪽 이온성 물질을 혼합할 때, 고형 첨가제를 함께 혼합할 수 있다. 이러한 고형 첨가제는 보로수소화 금속과 양쪽 이온성 물질의 혼합물이 용매에 용해되는 것을 촉진시킬 할 뿐만 아니라 할로수소화물이 가수분해되면서 발생하는 수소 가스가 외부로 배출되는 것을 돕는다. 고형 첨가제는 용매 100ml에 대하여 1000ml ~ 10000ml를 혼합한다. 고형 첨가제의 혼합량이 100ml 미만이면 상기 혼합물 용해 촉진 효과 및 수소 가스 배출 효과가 미미하므로 바람직하지 않고, 혼합량이 10000ml를 초과하면 수소발생 장치의 부피가 지나치게 커지므로 바람직하지 않다. 고형 첨가제의 함량은 수소 발생 장치의 크기, 사용되는 보로수소화 금속, 양쪽 이온성 물질, 및 용매의 총량에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 이러한 고형 첨가제로는 실리카, 세라믹, 고분자, 유리, 파이버(fiber), 페브릭(fabrics), 텍스타일(textiles), 직포(wovens), 부직포(nonwoven), 합금, 제올라이트, 분자체(molecular sieves), 그래파이트(graphite), 금속 산화물, 금속 붕화물, 금속 질화물, 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

앞서 살펴본 네 가지 아미노산 후보군에 대하여 실증 실험을 진행 하였다.

먼저 글리신을 이용한 수소 발생 실험을 살펴보면 다음과 같다.

보로수소화 나트륨(NaBH_4) 1g이 들어있는 반응 용기에, 보로수소화 나트륨 : 글리신 (Sigma-Aldrich, 분말제품)이 2몰 : 1몰의 비율을 갖도록 글리신 1.99g을 넣어 혼합하였다. 혼합물에 탈이온수 10ml를 첨가하여 상기 혼합물을 용해시켰다. 이후 수소 가스가 발생하였을 경우, 컴퓨터에 연결된 질량 유량계(mass flow controller)를 이용하여 발생된 수소 가스의 유량을 측정하였다.

수소 가스의 유량은 반응후 10분 이내에 218ml/min의 최고점에 도달하였고, 이후 약 2시간 동안 약 7ml/min의 일정한 유량을 유지하였으며, 보로수소화 나트륨의 전화율은 93.53%이었다.

세린의 경우도 같은 조건으로 실험하였다.

보로수소화 나트륨(NaBH_4) 1g이 들어있는 반응 용기에, 보로수소화 나트륨 : 세린 (Sigma-Aldrich, 분말제품)이 2몰 : 1몰의 비율을 갖도록 세린 1.39g을 넣어 혼합하였다. 혼합물에 탈이온수 10ml를 첨가하여 상기 혼합물을 용해시켰다.

수소 가스의 유량은 반응후 5분 이내에 270ml/min의 최고점에 도달하였고, 이후 약 1시간 동안 약 6.9ml/min의 일정한 유량을 유지하였으며, 보로수소화 나트륨의 전화율은 90.32%이었다.

메티오닌의 경우도 같은 조건으로 실험하였다.

보로수소화 나트륨(NaBH_4) 1g이 들어있는 반응 용기에, 보로수소화 나트륨 : 메티오닌(Sigma-Aldrich, 분말제품)이 2몰 : 1몰의 비율을 갖도록 메티오닌 1.97g을 넣어 혼합하였다. 혼합물에 탈이온수 10ml를 첨가하여 상기 혼합물을 용해시켰다.

수소 가스의 유량은 반응후 10분 이내에 240ml/min의 최고점에 도달하였고, 이후 약 2시간 동안 약 9.32ml/min의 일정한 유속을 유지하였으며, 보로수소화 나트륨의 전화율은 88.74%이었다.

발린의 경우도 같은 조건으로 실험하였다.

보로수소화 나트륨(NaBH_4) 1g이 들어있는 반응 용기에, 보로수소화 나트륨 : 발린 (Sigma-Aldrich, 분말제품)이 2몰 : 1몰의 비율을 갖도록 발린 1.55g을 넣어 혼합하였다. 혼합물에 탈이온수 10ml를 첨가하여 상기 혼합물을 용해시켰다.

수소 가스의 유량은 반응후 5분 이내에 182ml/min의 최고점에 도달하였고, 이후 약 1시간 동안 약 0.95ml/min의 일정한 유속을 유지하였으며, 보로수소화 나트륨의 전화율은 87.39%이었다.

<그림3-25>에 글리신, 세린, 메티오닌, 발린 등 네가지 아미노산 후보군을 이용한 수소 발생량을 나타내었다.

<그림3-25>에서 보면, 수소 가스는 반응 초기(반응후 약 5분 또는 10분 이전)에 발생

량이 급격하게 증가하였다가 이후 완만하게 증가하였다. 세린과 같이 친수성기인 수산화기(OH기)를 갖는 경우에는 수소 발생 속도가 빠른 반면에 발린이나 메티오닌과 같이 소수성기가 있는 경우에는 수소 발생 속도가 느렸다. 또한, 글리신과 같이 친수성기나 소수성기 모두를 갖지 않는 경우에는 수소 발생 속도가 중간 정도였다.

<그림3-26>은 각 후보군에 대한 반응 온도의 변화를 시간 경과에 따라 도시한 그래프이다.

<그림3-26>에서 보면, 세린을 제외한 3종의 아미노산에서는 보로수소화 나트륨의 가수분해시 최고 반응 온도가 50℃ 미만인 것으로 나타났다. 그러나, 세린의 경우에는 반응 온도가 최고 70℃까지 상승한 것으로 나타났는데,

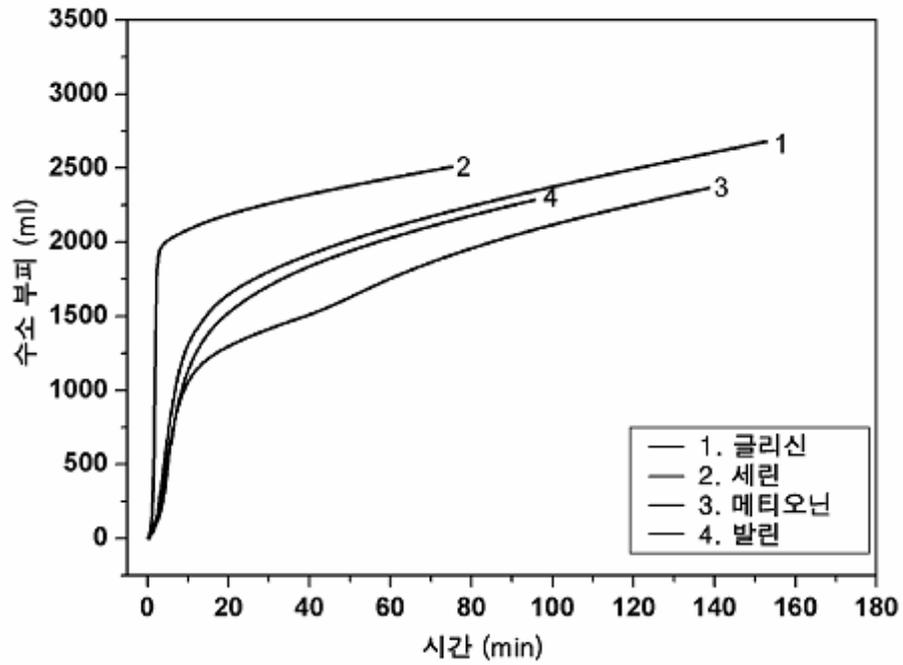
이러한 현상은 세린이 친수성기를 가짐으로 인해 아미노산과 보로수소화물 이온 사이에 긴밀한 상호 작용이 일어났기 때문인 것으로 생각된다. 글리신의 경우, 보로수소화 나트륨의 가수분해시 최고 반응 온도가 35℃ 미만이므로 글리신을 사용하여 수소 발생 장치를 구현할 경우 별도의 열교환기가 필요치 않고, 이로 인해 결국 수소 발생 장치의 소형화를 달성할 수 있다. 촉매를 이용하는 종래의 보로수소화 나트륨의 가수분해의 경우, 일반적으로 상압에서 90℃ 정도의 반응 온도가 유지된다. 따라서, 보로수소화 나트륨의 가수분해시 아미노산을이용함으로써, 반응 속도를 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 발열량도 획기적으로 감소시킬 수 있다.

<그림3-27>은 네가지 아미노산 후보군에 의한 반응물 중 보로수소화 나트륨의 전환율을 나타낸 그래프이다.

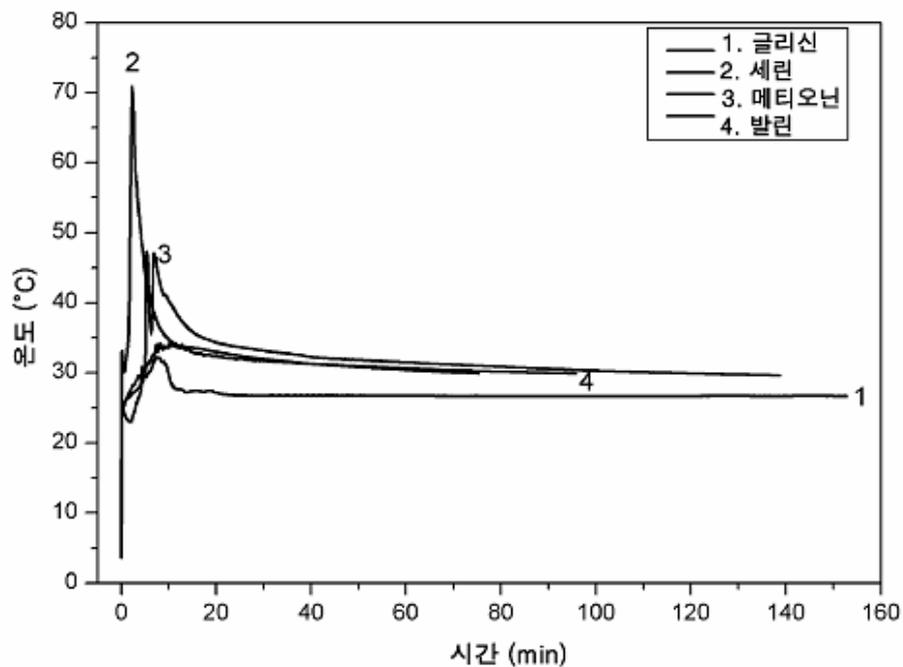
<그림3-27>에서 보면, 글리신의 경우 93.53%로서 가장 높은 전환율을 보이지만 다른 종류의 아미노산도 87% 이상의 전환율을 보임으로써 아미노산을 이용한 수소 제조 방법이 효과적임을 입증하고 있다.

요약하면, 본 과제에서 연구한 다른 수소 제조 방법은 별도의 촉매를 사용하지 않고 아미노산 등의 양쪽 이온성 물질을 사용함으로써, 종래기술과 거의 대등한 수준의 전환율을 유지하면서도 수소 발생 속도를 증가시키고 발열량을 낮출 수 있을 뿐만 아니라 수소 가스의 제조비용을 절감하고 수소 발생 장치의 소형화를 달성할 수 있다.

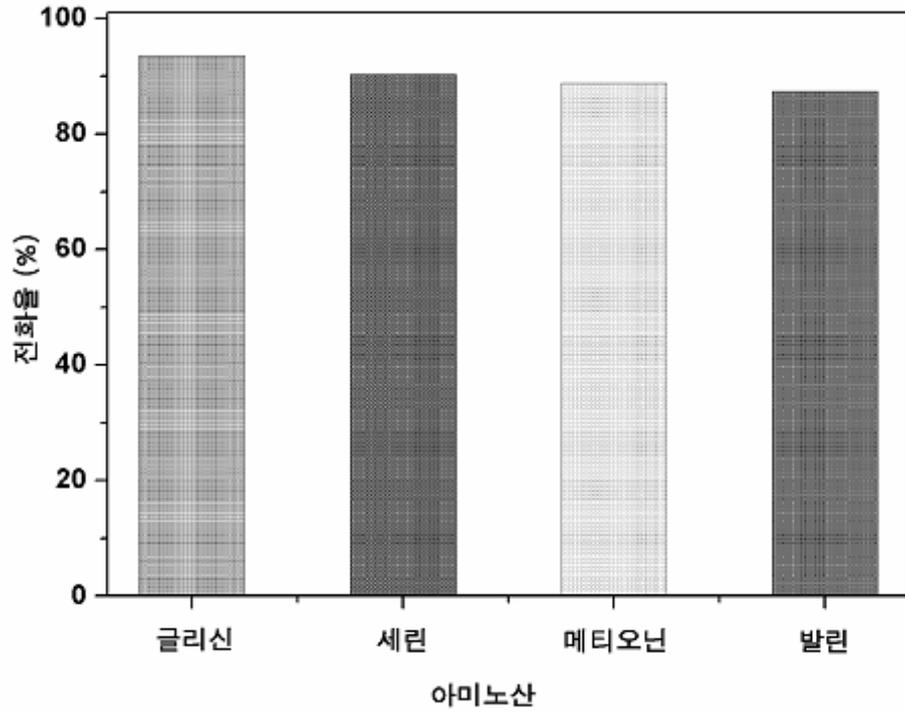
따라서 이러한 시스템을 이용하면, 제조비용을 절감할 수 있는 수소 제조 방법이 제공될 수 있으며, 가수분해시 발열량을 줄일 수 있게 된다. 또한 일반적인 촉매를 이용한 수소 발생 시스템처럼 별도의 촉매를 이용하지 않고서도 수소 발생 속도를 증가시킬 수 있으며, 수소 발생 장치의 소형화를 달성할 수 있는 장점이 있다.



<그림3-25> 글리신, 세린, 메티오닌, 발린을 이용한 수소 발생량 결과



<그림3-26> 글리신, 세린, 메티오닌, 발린을 이용한 시스템의 온도 분포



<그림3-27> 글리신, 세린, 메티오닌, 발린을 이용한 반응물의 수소 전환율 결과

제 4 절 수소 발생 촉매

전이금속 촉매는 산화 반응, NO_x 처리 반응, 알칸의 산화 및 아목시화(ammoxidation) 반응, 트랜스에스테르화 반응, 및 메탄의 산화적 커플링 반응과 같이 다양한 화학 공정의 촉매로서 이용되고 있다. 그러나, 금속 산화물 또는 혼합된 금속 산화물은 금속 боро하이드라이드 용액으로부터 수소를 제조하기 위한 응용에 사용되거나 연구된 바가 없다. 전체적으로 금속 산화물의 촉매 활성은 제조 조건, 전자 구조, 결정화도, 산화 상태, 표면적 등과 밀접한 관련이 있다. 또한, 금속 산화물의 표면 구조, 조성, 상(相) 또는 입자 크기를 정밀하게 제어하면 다양한 화학 촉매로서의 중요한 역할을 수행할 수 있다.

최근에는, 촉매를 이용하여 боро하이드라이드 수용액으로부터 수소를 제조하는 방법이 수소를 안정적으로 안전하게 그리고 제어 용이하게 공급할 수 있기 때문에 연구자들로부터 많은 주목을 끌고 있다.

산, 전이금속, 또는 이들의 염을 촉매로 이용하여 나트륨 боро하이드라이드를 가수분해함으로써 수소기체를 생산할 수 있음은 널리 알려져 있다. 또한 전이금속 촉매를 이용하여 안정화된 금속 боро하이드라이드 용액으로부터 수소를 제조하는 방법을 개시한다. 이러한 금속 촉매는 다양한 기재 위에 담지된 루테튬, 로튬, 또는 코발트 금속을 포함하는데 수소 생성에 있어 높은 활성을 보인다. 다른 금속 촉매로는 은, 철, 니켈, 구리 등을 들 수 있는데, 실험에 따르면 실온에서 활성이 없거나 낮은 활성을 보인다. 구리 및 니켈과 같은 금속 촉매는 600 °C 내지 800 °C의 온도의 질소 분위기에서 가열한 후에 개선된 활성을 보인다. 루테튬, 로튬 또는 백금과 같은 고성능 금속 촉매의 사용은 다양한 응용분야에서 1회용으로 사용하기에는 너무 비싸서 경제적이지 않다.

최근에 간행된 Kojima에 따르면, 토요타 중앙 연구소(Toyota Central R&D Laboratories, Inc.)는 백금과 LiCoO₂를 포함하는 촉매가 수소 생성에 있어서 높은 촉매 활성을 보임을 보고하였다. 이러한 높은 촉매 활성은 금속 산화물 골격 위에 미세하게 분할된 백금의 시너지 효과에 기인한다. 그러나, 이 시스템도 백금과 같은 귀금속을 여전히 이용하고 있으며, 이는 높은 제조비용이 들기 때문에 실용화에 있어서 매력적이지 않다. 실용성의 견지에서 볼 때, 수소 생성의 효율이 우수하면서도 제조비용이 저렴한 촉매가 요구된다.

이러한 수소 발생 촉매에서 첫 번째로 중요한 것이 수소 생성 효율이 우수하면서도 제조비용이 저렴한 수소제조용 촉매를 제공하는 것이다. 이를 위해 본 과제에서는 하나 이상의 금속 산화물을 포함하는 수소 제조용 촉매를 개발하였다.

또한, 수소 생성 효율이 우수하면서도 제조비용이 저렴한 수소제조용 촉매의 제조 방법

을 개발하였다. 이를 위하여 공기 또는 오존 분위기에서 금속을 200 °C 내지 1200 °C의 온도로 가열하는 단계를 포함하는 금속 소스로부터 금속 산화물 촉매를 제조하는 수소 제조용 촉매의 제조 방법을 개발하였다.

본 연구에서 검토한 수소 제조용 금속 산화물 촉매는 Sc, T, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택되는 금속 원소의 산화물을 포함하는 하나 이상의 전이 금속 산화물, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 전이금속 산화물은 산화 상태가 1가(+1) 또는 2 이상의 다가(+2, +3, +4, ...)일 수 있다. 전이금속 산화물은 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 금속 원소의 산화물을 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

금속 산화물 촉매는 하나 이상의 비전이금속 산화물과 결합한 하나 이상의 전이금속 산화물을 포함할 수 있다. 또, 비전이금속은 Li, Na, Sr, K, Rb, Cs, Fr, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al, Si, Fe, Ga, In, Sn, Pb 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 일부 혼합 금속 산화물은 수소 생성을 억제하는 효과를 보인다. 수소 생성을 억제하는 효과를 갖는 Mo, Zn, V, W 등으로부터 선택된 금속 원소의 산화물은 수소의 유량을 조절하는 데 유용하다. 이러한 금속 원소들을 Fe, Co, Cu, Ni, Ru, Rh 및 이들의 혼합물을 포함하는 활성 금속 산화물과 결합시킴으로써 특정 응용분야에 있어서 바람직한 수소 유량 및 제어된 활성 시간을 달성할 수 있다.

높은 촉매 활성 및 경제성을 위하여, 본 발명은 Fe, Co, Cu, Ni, Ru, Rh 및 이들의 조합으로부터 선택된 금속 원소의 산화물을 포함하는 수소 제조용 혼합 금속 산화물 촉매를 제공하지만 여기에 한정되는 것은 아니다. 이들 금속의 산화 상태는 1가일 수도 있고, 2 이상의 다가일 수도 있으며, 1가와 2 이상의 다가가 혼합되어 있을 수도 있다. 특히, 금속 산화물이 Co-Fe 산화물(코발트 산화물-철 산화물)일 수 있다. 이 때, 철에 대한 코발트의 몰비는 0.001 내지 1000일 수 있다. 철에 대한 코발트의 몰비가 0.001보다 작으면 수소가 거의 생성되지 않고, 철에 대한 코발트의 몰비가 1000보다 크면 더 이상 수소 유량이 증가되지 않고 코발트가 철보다 고가이기 때문에 비경제적이다.

이들 혼합 금속 산화물 촉매는 시너지 효과에 의한 높은 촉매 활성을 보일 뿐만 아니라, 단일 금속 산화물 촉매에 비하여 훨씬 짧은 활성화시간을 보인다. 사용된 촉매를 용이하게 분리하기 위하여 금속 산화물 또는 혼합 금속 산화물은 페로마그네틱(ferromagnetic) 물질과 결합될 수 있다.

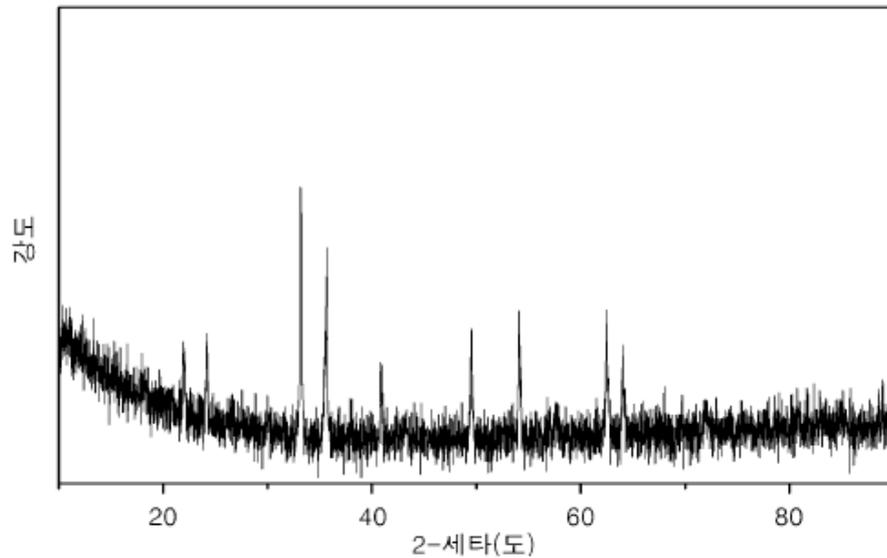
금속 산화물 촉매는 분말, 칩, 디스크, 막대, 와이어, 메쉬, 비드, 다공질 또는 비다공질의 모노리스(monolith), 다공질의 스트립, 또는 비다공질의 스트립 형태이거나, 또는 금속, 세라믹, 고분자, 유리, 파이버(fiber), 패브릭(fabrics), 텍스타일(textiles), 직포

(wovens), 부직포(nonwovens), 합금, 제올라이트, 분자체(molecular sieves), 이온교환수지, 그래파이트, 금속 산화물, 금속 탄화물, 금속 붕화물, 금속 질화물, 및 이들의 혼합물을 포함하는 기재 위에 담지된 금속 산화물 입자일 수 있다.

즉, 금속 산화물은 담지체에 담지되어 있을 수도 있고, 담지체에 담지되지 않은 비담지 촉매의 형태로 되어 있을 수도 있으며, 산화 코발트 촉매의 표면적은 $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.

금속 산화물의 제조는 금속의 열 산화 또는 수열 산화(hydrothermal oxidation) 방법에 의하거나 또는 다양한 금속 화합물의 분해 공정에 의할 수 있다. 비담지된 금속 산화물 촉매는 금속을 공기 또는 오존과 같은 산화성 분위기에서 열 산화시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 열 산화의 온도는 통상 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 이고 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 것이 적절하다. 만일 상기 열산화의 온도가 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에 미달하면 산화가 충분히 일어나지 않아 금속 산화물이 잘 생성되지 않고, 상기 열산화의 온도가 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 를 초과하면 용융되어 밀도가 높아지며 활성이 감소하는 단점이 있다.

금속 산화물의 표면이 산화된 정도는 산화된 금속의 색깔을 통해 알 수도 있다. 금속 산화물을 제조하는 가장 간단한 방법은 공기 분위기의 가열공간, 예를 들면, 마이크로웨이브를 이용하여 가열함으로써 열산화시키는 것이다. 마이크로웨이브 가열 공정은 금속 분말을 산화시킬 뿐만 아니라 금속 산화물 입자를 소성(sintering)시키기도 한다. 코발트 금속 입자의 소성에 소요되는 시간은 마이크로웨이브의 파워에 따라 0.5분 내지 20분 정도이고 마이크로웨이브의 파워는 500 W 내지 950 W 인 것이 바람직하다. 선택적으로, 금속은 공기 또는 오존 분위기의 개방 프레임 또는 전기 방전 가열에 의하여 산화 및 소성될 수도 있다. 이들 금속 산화물 샘플에 대한 구조 분석을 X-선 회절(XRD) 방법을 이용하여 수행할 수 있다. <그림 3-28>는 금속 철이 산화철로 완전히 전환된 것을 나타내는 XRD 패턴이다.



<그림 3-28> 산화철 촉매의 X-선 회절 패턴

가열 방법은 마이크로웨이브 오븐, 전기 고온 가열로, 전기 가열 오븐, 히트건(heat gun), 열판(hot plate), 또는 이들의 조합일 수 있지만 여기에 한정되는 것은 아니다. 상기 가열 공간에서는 금속을 산화시키는 동시에 소성이 일어날 수도 있다.

금속 산화물을 제조하는 선택적인 방법은 공기 또는 오존 분위기의 전기로에서 200 °C 내지 1200 °C, 바람직하게는 400 °C 내지 800 °C로 10 분 내지 12 시간, 바람직하게는 1 시간 내지 2 시간 동안 금속을 산화시키는 것이다. 금속 산화물은 수열 산화(hydrothermal oxidation) 또는 수증기 산화에 의하여도 제조될 수 있다. 이들 공정들은 마이크로웨이브 가열 공정에 비하여 더 많은 시간을 소요할 수 있으며, 수소 제조에 촉매를 사용하기 위해 추가적인 열처리를 더 요구하는 경우가 많다.

마이크로웨이브를 이용한 다양한 촉매에 대한 제조 방법을 다음과 같은 4가지로 나누어서 살펴보겠다.

a. 마이크로웨이브를 이용한 열 산화 공정을 통한 CoFe₄-산화물 촉매의 성형 제조

Co 금속 분말 1.7678 g과 Fe 금속 분말 4.468 g을 기계혼합기(mechanical agitator)로 10분 동안 혼합하였다. Co-4Fe 금속 분말을 탈이온수와 혼합하여 Co-4Fe 금속의 페이스트를 제조하였다. 상기 페이스트를 약 2-3 mm 두께의 세라믹 판 위에 편평하게 펴고 2-3 mm 의 크기를 갖는 조각으로 잘랐다. 이와 같이 성형시킨 페이스트를 950 W의 파워를 갖는 마이크로웨이브 오븐에서 10분 동안 가열하여 건조시켰다.

b. 마이크로웨이브를 이용한 열 산화 공정을 통한 비담지 산화철 촉매의 제조

금속 철 분말 20 g을 마이크로웨이브 오븐에서 10 분 동안 열 산화시켜 산화철 촉매를 제조하였다. 마이크로웨이브의 출력은 950 W로 설정하였다. 마이크로웨이브를 생성하자 1분도 지나지 않아 철 금속 분말이 빨강계 달아오르기 시작했다.

샘플의 마이크로웨이브 가열은 10분 동안 계속하였다. 가열을 완료한 후에는 흑색의 샘플이 생성되었다.

c. 마이크로웨이브를 이용한 열 산화 공정을 통한 혼합 금속 산화물 촉매의 제조

혼합 금속 분말을 마이크로웨이브 오븐에서 10 분 동안 열 산화시켜 다양한 혼합-금속 산화물 촉매를 제조하였다. 다른 제조 조건은 실시예 1에서와 동일하였다. 혼합-금속 산화물 촉매를 제조하기 위하여 가열하기 전에 50 : 50의 몰비로 두 종류의 금속 분말을 기계 혼합기로 혼합하였다. 50 : 50의 몰비로 혼합한 금속 산화물의 조합을 표 2에 정리하였다.

d. 마이크로웨이브를 이용한 열 산화 공정을 통한 산화철 촉매의 성형 제조

철 금속 분말 30 g을 세라믹 판 위에 편평하게 펴고 편평한 플라스틱 판으로 봉하였다. 봉해진 철 금속 분말의 판은 2-3mm 크기의 조각으로 나뉘어져 950 W의 마이크로웨이브 오븐에서 10분 동안 가열되었다. 그런 후, 1150 °C의 전기로에서 2 시간 동안 가열하여 산화철 촉매의 추가적인 소성을 수행하였다. X-선 회절 분석(XRD)을 위해 소성된 상기 샘플을 분쇄하였다. 도 1은 마이크로웨이브 오븐에서 합성된 산화철 샘플의 XRD 패턴을 나타낸다. 상기 XRD 상을 살펴보면 Fe 금속 상을 나타내는 부분이 없으며 이는 완전히 산화되었음을 의미한다.

<표 3-3> 50 : 50의 몰비로 결합된 금속 산화물 정리

	바나듐(V)	구리(Cu)	아연(Zn)	몰리브덴(Mo)
철(Fe)	FeV-산화물	FeCu-산화물	FeZn-산화물	FeMo-산화물
코발트(Co)	CoV-산화물	CoCu-산화물	CoZn-산화물	CoMo-산화물

또 다른 촉매제조 방법은 금속 화합물을 열분해함으로써 금속 산화물 촉매를 제조하는 것이다. 금속 산화물 촉매의 전구체는 금속 불화물, 금속 염화물, 금속 브롬화물, 금속 요오드화물, 금속 나이트레이트, 금속 카보네이트, 금속 히드록시드, 금속 보레이트, 금속 아세테이트, 금속 옥살레이트, 또는 유기금속 화합물일 수 있다. 고표면적을 갖는 금속 산화물 또는 혼합 금속 산화물 분말을 제조하기 위해 글리신-나이트레이트 방법이 이용될 수 있다. 이 때, 금속 산화물 입자의 크기 및 기공도는 글리신의 양을 조절함으로써 제어될 수 있다.

열분해에 의한 금속 산화물 촉매 제조 방법은 두 가지가 있다.

고온 가열로 내에서의 비담지 산화철 촉매의 제조하는 방법으로 철 금속 분말을 담은 알루미늄 도가니를 공기 분위기의 고온 가열로에 넣고 2 시간 동안 800°C로 가열하였다. 그 결과 샘플이 산화되는 동시에 소성되었다.

또한, 글리신-나이트레이트 연소공정을 이용한 비담지 산화 코발트-산화철 촉매의 제조가 가능하다. 글리신-나이트레이트 공정을 이용하여 코발트와 철의 몰비를 변화시켜가며 산화 코발트-산화 철 촉매를 합성하였다. 본 공정에서, 코발트 나이트레이트/염화철 또는 염화 코발트/철 나이트레이트의 혼합물과 글리신을 포함하는 수용액을 제조하여 과량의 물이 증발하여 소진되도록 가열하였다. 잔류 물질을 계속 가열하자 자기 발화(self-ignition)하였고, 그 결과 검은색의 미세 분말이 생성되었다. 본 발명에서 글리신과 금속 염의 몰비는 1 : 1이었다. 도 6은 Co : Fe의 몰비가 0.25 내지 9인 Co-Fe 산화물 촉매의 최대 수소 유량을 나타낸다.

담지된 금속 산화물 촉매는, 금속, 세라믹, 고분자, 유리, 파이버(fiber), 패브릭(fabrics), 텍스타일(textiles), 직포(wovens), 부직포(nonwovens), 합금, 제올라이트, 분자체(molecular sieves), 이온교환 수지, 그래파이트, 금속 산화물, 금속 탄화물, 금속 붕화물, 금속 질화물, 및 이들의 혼합물을 포함하는 기재에 결합되거나, 이들 기재 내에 포획되거나 또는 이들 기재 위에 도포된 금속 산화물의 분해 공정을 통해 제조된다. 담지된 금속 산화물 촉매를 제조하는 다른 방법은 공기 또는 오존 분위기에서 기재 위에 코팅된 금속을 가열하여 산화시키는 것이다. 기재 위에 금속 필름을 코팅하는 것은, 예를 들면, 전기 도금 또는 무전해 도금에 의해 이루어질 수 있다.

수소 발생은 붕소 수소화물, 염기 및 양성자 주개 용매를 포함하는 용액에 금속 산화물 촉매를 접촉시킴으로써 개시될 수 있다. 붕소 수소화물은 리튬 보로하이드라이드, 나트륨 보로하이드라이드, 칼륨 보로하이드라이드, 암모늄 보로하이드라이드, 테트라메틸 암모늄 보로하이드라이드, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다. 여기에 사용되는 염기는 붕소 수소화물 용액 내에서 안정화시키는 역할을 한다. 붕소 수소화물 용액에서 사용되는 통상적인 염기는, 리튬 히드록시드, 나트륨 히드록시드, 칼륨 히드록시드, 암모늄 히드록시드, 나트륨 설과이드, 나트륨 징케이트(sodium zincate), 나트륨 갈레이트(sodium gallate), 나트륨 실리케이트, 및 이들의 혼합물일 수 있다.

이러한 담지된 산화철-산화 코발트 촉매의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

동일 몰수의 코발트와 철 나이트레이트를 탈이온수에 용해시켜 2 M 농도의 코발트 및 철 나이트레이트의 용액을 제조하였다. 그 결과 생성된 용액 2 ml를 분자체(molecular sieve)(Yakuri Pure Chemicals Co. LTD, Osaka, Japan) 3 g이 담긴 100 ml 비이커에 넣었다. 상기 코발트 및 철 이온이 함침된 분자체를 100 °C의 오븐에서 1시간 동안 건조시

키고 이어서 열판 위에서 최대온도로 1 시간 동안 가열하였다.

붕소 수소화물용액으로부터 수소가 생성되는 것은 양성자 주개 용매에 의해 붕소 수소화물이 가용매 분해(solvolysis)됨으로써 일어난다. 따라서, 붕소 수소화물의 가용매 분해에는 양성자 주개 용매이면 어떤 것이든 이용될 수 있다. 이러한 용매에는 에틸렌글리콜, 글리세롤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 이소부탄올, 프로판올, 프로판디올, 부탄올을 포함하는 모든 알코올, 및 이들의 혼합물등이 있다.

다른 수소 제조 방법은 금속 산화물 촉매 및 고체 금속 боро하이드라이드를 포함하는 고체 시스템과 양성자 주개 용매를 혼합함으로써 개시될 수 있다. 이 방법의 수소 제조는 금속 산화물 촉매 및 고체 금속 боро하이드라이드의 고체 혼합물에 첨가되는 용매의 양을 조절함으로써 제어될 수 있다.

새로이 제조된 금속 산화물 촉매를 이용하는 경우, 금속 боро하이드라이드 용액으로부터 수소 기체를 생성하는 데에는 몇 분 정도의 시간이 소요될 수 있다. 금속 боро하이드라이드 용액 내에 상기 촉매를 1분 내지 30분 침지시키면 표면 활성화가 일어난다. 일단 상기 촉매가 활성화되면, 생성되는 수소의 양이 즉시 증가하는 것이 관찰된다. 새로이 제조된 금속 산화물의 표면 활성화를 가속하기 위해, 가열이 요구될 수 있다. 바람직한 가열 온도는 30 °C 내지 100 °C일 수 있고 40 °C 내지 80 °C인 것이 바람직하다. 다만, 만일 수소 제조 공정이 즉각적인 반응을 요구하는 것이 아니라면, 이러한 활성화 과정은 불필요할 수 있다. 일반적으로, 금속 산화물 촉매의 활성화는 촉매의 양, 금속 боро하이드라이드와 안정제의 농도, 촉매의 입자 크기와 관련될 수 있다. 혼합 금속 산화물 촉매는 수소 제조에 있어서 더 짧은 활성화 시간을 보이는 경우가 많다.

금속 산화물 촉매 또는 혼합 금속 산화물 촉매를 여러 번 사용한 후에는 표면 오염 및/또는 부분 환원으로 인하여 촉매 활성이 감소한다. 비활성화된 금속 산화물 촉매는 다음과 같은 단계로 구성된다.

- a. 상기 촉매를 탈이온수와 같은 용매 내에서 초음파 처리하는 단계
- b. 상기 촉매를 탈이온수와 같은 용매로 여러 차례 세척하는 단계
- c. 상기 촉매를 200 °C 내지 1200 °C로, 바람직하게는 400 °C 내지 800 °C로 가열하는 단계

이러한 반응에 쓰이는 용매는 탈이온수인 것이어야 한다. 가열온도가 200 °C 미만이면 비활성화된 산화 코발트 촉매가 제대로 재활성화되지 않고, 상기 가열온도가 1200 °C를 초과하면 용융됨으로써 밀도가 높아지고 활성이 감소하는 단점이 있다.

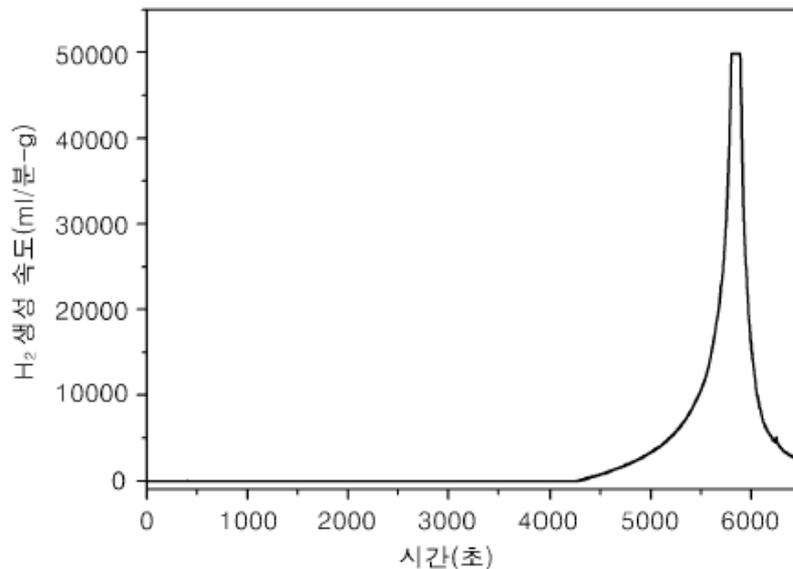
앞서 살펴본 대로 수소 발생용 촉매는 다양한 방법을 통하여 제조 된다. 이렇게 제조된 촉매를 검증하기 위한 실험이 수행 되었다.

생성되는 수소의 유량을 측정하기 위해 수소 생성 실험을 수행하였다. 여러 금속 산화

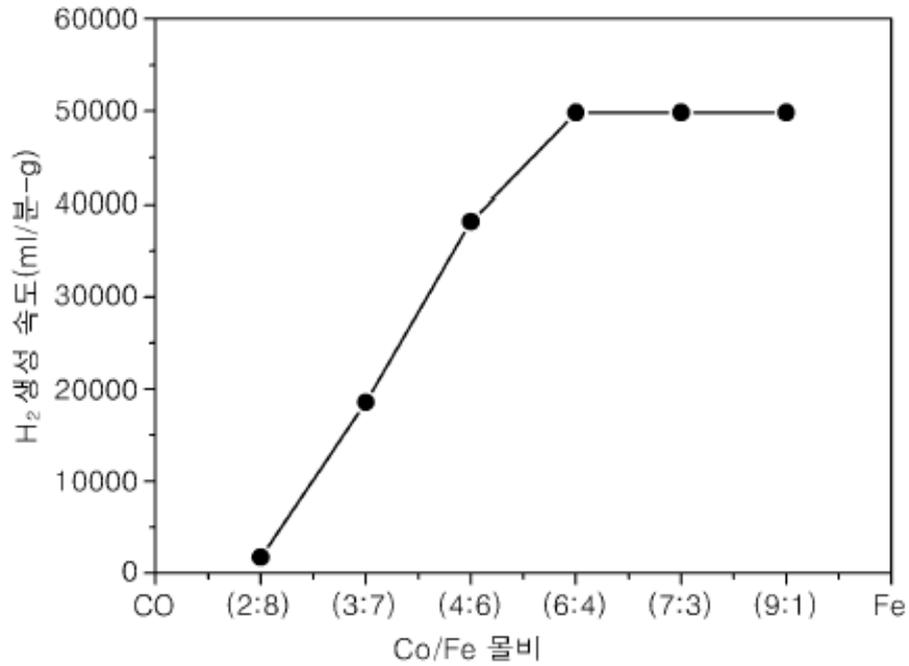
물 및 혼합-금속 산화물 샘플을 이용하였다. 수소 제조 실험은 금속 산화물 또는 혼합-금속 산화물 분말 샘플이 일정 분량(0.01 내지 0.3 g) 들어 있는 반응 용기에, 탈이온수 80.5 중량%, NaOH 3.5 중량%, NaBH₄ 16 중량% 포함하는 나트륨 보로하이드라이드 용액 20 ml를 첨가하여 상기 실험을 수행하였다.

생성된 수소의 유량은 컴퓨터와 연결된 MFC(mass flow controller)를 이용하여 측정하였다. <그림 3-29>와 <그림 3-30>은 여러 금속 산화물 촉매에 대해 수소 유량의 그래프를 나타낸다.

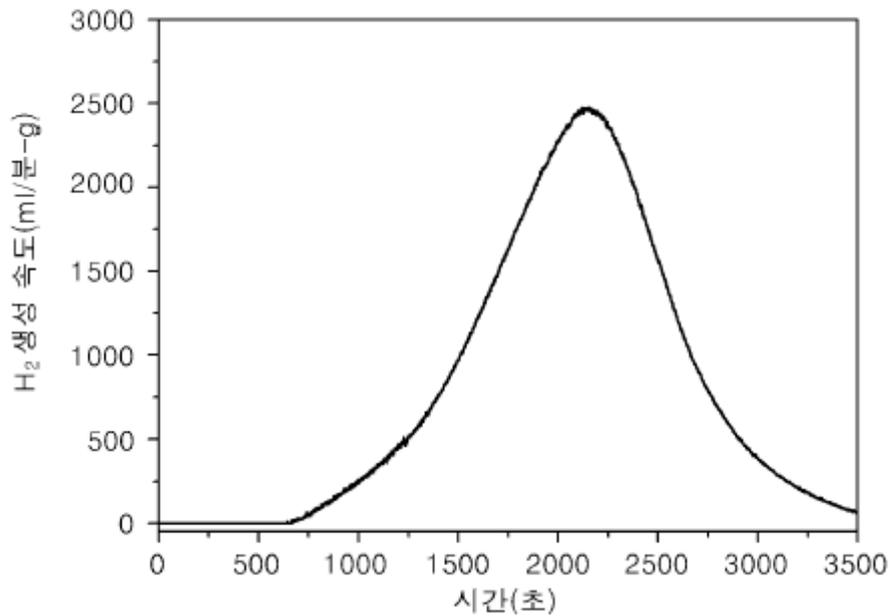
<그림 3-29>는 글리신-나이트레이트 방법에 따라 제조한 Co₃Fe₂ 산화물 촉매에 대해 시간에 따른 수소 유량을 나타낸 그래프이다. 촉매와 붕소 수소화물 용액과의 순수한 반응만에 따른 수소 발생량을 측정하였으며, 외부의 인위적인 조절이 없기 때문에 수소 발생량은 일정하게 되지 않았다.



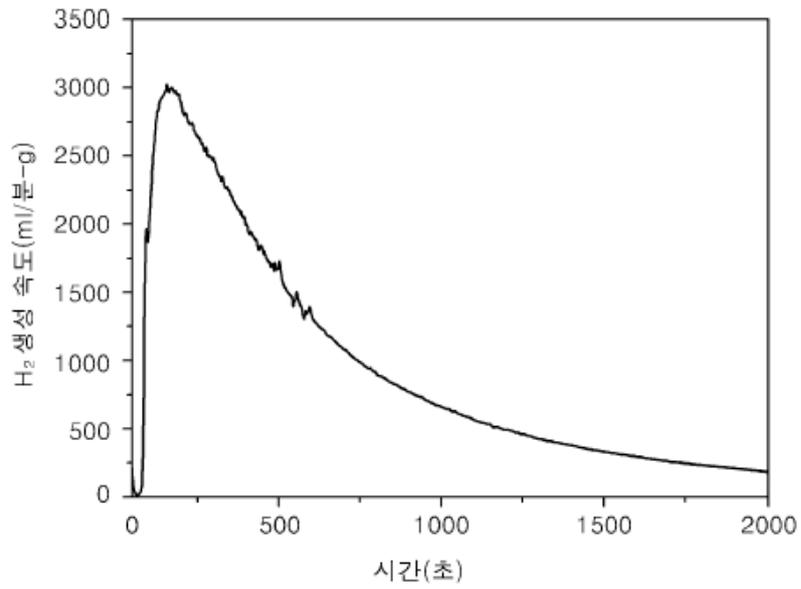
<그림 3-29> 금속 산화물 촉매의 수소 발생량



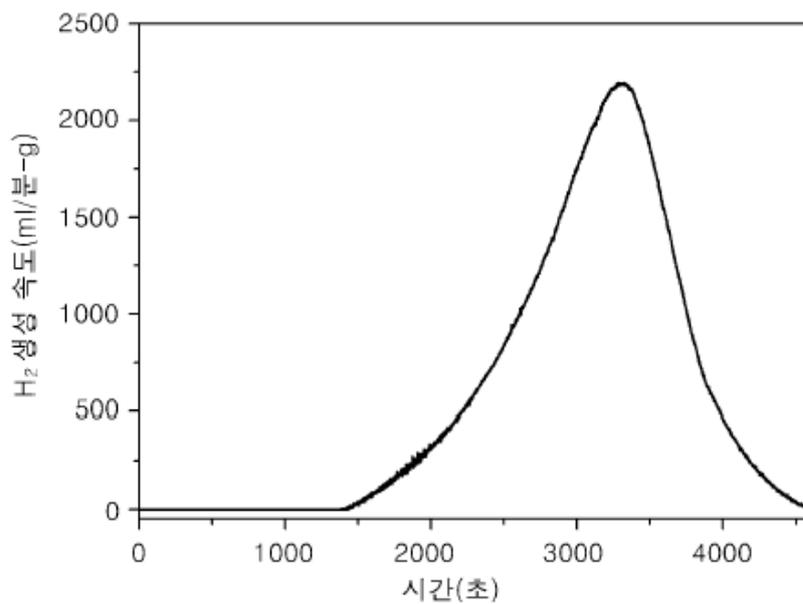
<그림 3-30> 글리신-나이트레이트 방법에 따라 제조한 CoFe 산화물 촉매에 대해 Co/Fe 몰비에 따른 최대 수소 유량의 나타난 그래프



<그림 3-31> 마이크로웨이브 오븐에서 열산화를 통해 제조하고 1150 °C에서 소성하여 소성된 철 산화물 촉매에 대해 시간에 따른 수소 유량을 나타낸 그래프



<그림 3-32> 마이크로웨이브 오븐에서 열산화를 통해 제조한 CoFe₄-혼합 산화물 촉매에 대해 시간에 따른 수소 유량을 나타낸 그래프



<그림 3-33> 마이크로웨이브 오븐에서 열산화를 통해 제조한 부분적으로 소성된 철 산화물 촉매에 대해 시간에 따른 수소 유량을 나타낸 그래프

글리신-나이트레이트 공정을 이용하여 제조한 Co₃Fe₂-산화물 촉매의 경우에 있어서, 수소의 유량이 온도 조절 없이 약 50,000 ml/분·g의 정점을 이루었다. <그림 3-29> 반면, 마이크로웨이브를 이용하여 열 산화공정에 의해 제조된 CoFe₄-산화물 촉매의 경우는 3065 ml/분·g의 최대 수소 유량을 보였지만, 활성화가 빨리 일어났다. <그림 3-30> 철 산화물 샘플의 최대 수소 유량은 부분적으로 소성된 철 산화물(마이크로웨이브 가열) 및 소성된 철 산화물(마이크로웨이브 가열 및 1150 °C에서 추가 가열)에 대하여 각각 2193 ml/분·g 및 2473 ml/분·g이었다. <그림 3-33>, <그림 3-31>

추가적인 열처리가 수소 유량에 있어서 큰 차이를 만들지 않았지만, 소성된 촉매는 사용의 편리성 및 기계적 강도 측면에서 더 바람직하였다. 글리신-나이트레이트 공정으로부터 제조된 Co-Fe 산화물 시스템에서, 철 함량을 감소시키면 최대 수소 유량을 증가시키지만 Co/Fe 몰비가 1.5 이상인 경우에는 일정하였다. <그림 3-30> 상기 수소 유량은 나트륨 보로하이드라이드의 농도, 촉매의 입자 크기 및 양, 헤테로 금속의 조성 등에 의존할 수 있다. 다양한 혼합 금속 산화물의 최대 수소 유량을 <표 3-4>에 요약하였다. Co-Fe 산화물 시스템과는 달리, 산화아연과 결합된 산화철 또는 산화코발트는 수소 생성에 있어서 촉매 활성이 없었다. 산화 코발트와 결합된 다른 금속 산화물은 수소 생성에 있어서 비교적 약한 활성을 보였다.

<표 3-4> 결합된 금속 산화물 촉매의 최대 수소 유량 (ml/분·g)

	V-산화물	Cu-산화물	Zn-산화물	Mo-산화물
Fe-산화물	0	453	0	0
Co-산화물	227	13260	0	2153

제 5 절 수소 공급 시스템 설계

1. 시스템 최적화 실험

앞서 언급한 것과 같이 본 연구에서는 열싸이편을 이용한 반응기를 고안하였다.

이를 시스템에 적용하기 위해서는 반응기, 유입유량 및 촉매와의 상관관계를 살펴볼 필요가 있다. 수소 발생량을 2 liter/min로 고정하여 이에 맞는 각 변수들의 조합을 실험과 확률계산을 통하여 결정하고자 하였다. 수소 발생량을 2 liter/min은 연료전지로 따지면 200W급 연료전지에 해당하는 것으로 본 과제에서 이루려고 하는 최종목표인 10 liter/min의 수소 공급 시스템의 전단계라고 하겠다.

시스템 최적화를 위한 변수는 너무 많기 때문에 모든 변수에 대하여 실험을 진행하기는 불가능하기 때문에 1단계에서 진행하였던 batch 형태의 시스템에서 기본적인 scale은 참고하여 반영하였다. 결과적으로 새로운 수소 발생 메커니즘에서 핵심적인 반응기, 촉매 및 유입 유량에 대한 상관관계를 분석함으로 시스템 최적화를 이루고자 하였다.

실험은 과학적 방법론중 하나인 6-시그마를 이용하여 진행하였으며, 특히 6-시그마 중 DOE(Design of Experiment)을 적용하여 확률적인 접근이 용이하도록 실험을 설계하였다.

주요 변수를 3가지로 압축하여 실험을 진행하였으며, 각각의 변수는 반응기 길이, 촉매 길이, 연료 유량으로 결정하였다.

시스템 실험전에 기초 실험을 통하여 각 변수에 대한 범위를 결정하였으며, 반응기 길이는 7 ~ 13 mm, 촉매 길이는 7 ~ 13 mm, 연료 유량은 2 ~ 16 ml/min로 하였다.

이러한 실험을 통하여 얻을 수 있는 결과항목은 다음과 같다.

1. Average Hydrogen flow rate

→ 촉매 활성화 이후의 평균 수소 발생량, ml/min

2. Maximum Hydrogen flow rate

→ 최고 수소 발생량, ml/min

3. Standard deviation of Hydrogen flow rate

→ 반응중 수소 발생 편차

4. Maximum temperature of system

→ 최고 반응 온도, °C

5. Conversion ratio of hydrogen to fuel

→ 주입 연료 대비 수소 변환율

6. Weight of condensed water

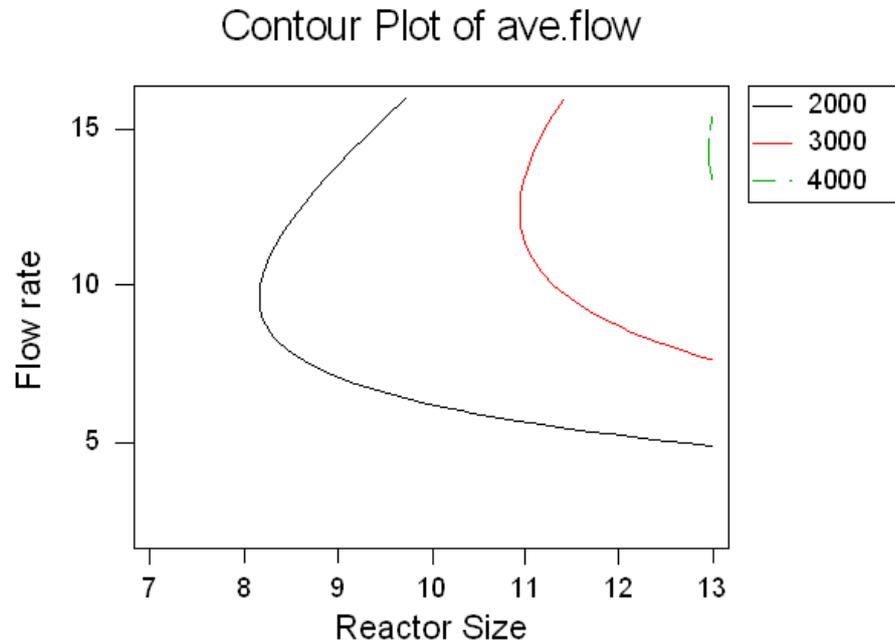
→ Fuel 1kg 으로 반응시켰을 때 응축되는 수분량, g

7. Weight of reactants solution

→ Fuel 과 waste tank 의 용액 무게비

실험조건은 NaBH_4 용액 20wt.%에 NaOH 5wt.%를 첨가하여 hydrolysis 반응을 억제하였고, 촉매는 자체 개발한 Co_xFe_y 계열의 산화물 촉매로 하였다.

<그림 3-34>는 반응기 길이와 유입 유량에 따른 평균 수소 발생량 분포를 나타낸다.



<그림 3-34> 평균 수소 발생량 분포

촉매 길이는 반응기 길이와 같다고 했을 때 반응기 길이보다는 유입 유량이 더 중요한 변수임을 알 수 있다. 일반적으로 반응기의 길이가 증가하면 그와 함께 촉매의 길이도 증가하게 되어 수소를 발생 시킬 수 있는 촉매의 양이 증가한다. 따라서 수소의 발생량이 증가하게 된다.

하지만 촉매의 양이 증가하더라도 반응할 수 있는 연료의 양이 부족하게 되면 예상하는 만큼의 수소를 발생되지 않는다. 결국 반응기의 길이의 증가와 더불어 유입 유량도 증가시키면 수소 발생량을 증가 시킬 수 있다.

시스템에서 요구하는 2 liter/min.H₂의 결과를 얻기 위해서는 유입 유량이 5ml/min 이상 유입되어야 하며, 실험을 진행했던 시스템에서 최대 4 liter/min.H₂까지 수소를 공급 할 수 있다. 이는 현재의 시스템에서 시스템 인자들을 최적화함으로 설계했던 수소 공급량의 2배 이상까지 발생시킬 수 있는 시스템을 구축할 수 있음을 보여준다.

<그림 3-35>는 수소 발생량의 편차 변화를 보여준다.

열사이편 반응을 이용한 시스템에서는 열사이편 효과에 의해서 가스가 위쪽 방향으로 이동하는데 이동중에 용액이나 반응물 혹은 촉매 등에 의해 저항을 받는다. 이러한 저항 요인에 의하여 가스의 이동 경로가 바뀌거나 막히게 되면 수소 공급시에 일정한 양으로 밀어주기가 어렵게 된다. 따라서 시스템에 따라 이러한 수소 발생량 편차 변화를 살펴봄으로써 실제로 시제품에 적용했을 때 발생하는 문제점을 사전에 차단 할 수 있다.

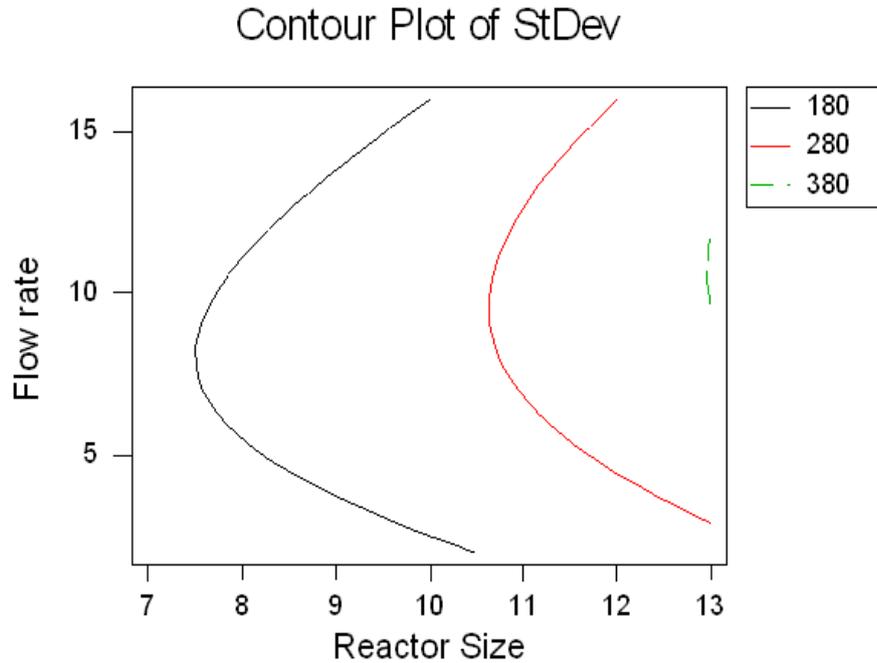
<그림 3-35>에서 보면 반응기 길이와 유입유량에 따른 수소 발생량 편차를 알 수 있다.

수소 발생량 편차는 최소화 할수록 적으나 시스템설계상 어쩔 수 없이 발생하는 것이기에 그 최소량을 설정해야 한다. 수소 발생량 편차의 최소량은 시스템이 가지고 있는 buffer zone의 부피를 계산하여 결정되는 데 본 과제에서 적용되는 시스템에서 2 liter/min.H₂의 수소 발생량을 기준으로 200~300ml/min.H₂ 이내도 설계하는 것이 적절한 것으로 계산되었다.

수소 발생 편차는 유입유량에는 거의 영향을 받지않고 반응기 길이에 의존하는 것으로 나타났다. 반응기 길이가 길면 수소 발생 편차의 변화가 심하고 짧으면 일정한 수소 발생량을 갖는 것으로 나타났다.

이는 열사이편 효과에 의해서 반응물과 수소 가스가 동시에 위로 상승하여 waste 탱크 로 이동되어야 반응기내에 잔존하는 반응물이 없고 항상 새로운 연료만 공급 될 수 있는데, 반응기 길이가 길게 되면 반응물이 반응기 내에 잔존하여 수소 가스의 이동 경로를 차단하게 되어 수소 발생량의 변화가 심화되는 것이다.

연료전지에서 요구되는 사양에 따라서 수소 발생 편차를 결정할 수 있어 이 결과는 연료전지와 연계하여 시스템에 적용될 때 유용하게 사용될 수 있다.



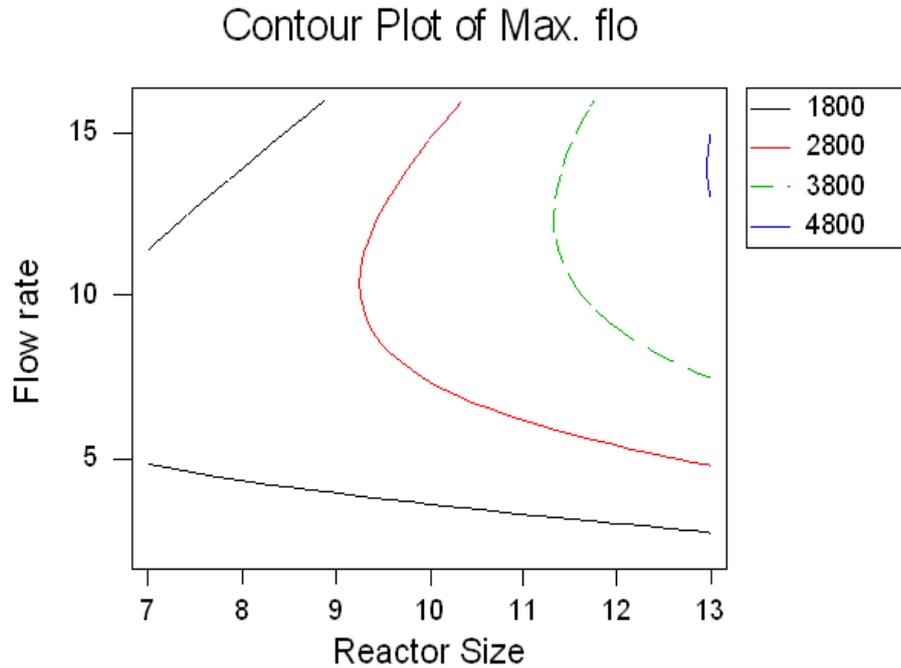
<그림 3-35> 수소 발생 편차 변화

<그림 3-36>은 최고 수소 발생량 분포를 나타내고 있다.

최고 수소 발생량은 flow type 반응기에서 일정량의 유량이 유입될 때 발생할 수 있는 최고의 수소량으로 반응기내의 온도와 촉매와 연료와의 접촉에 따라 결정된다.

시스템은 반응 중에 온도가 계속 증가하여 일정 온도에서 일정하게 유지된다. 하지만 일반적인 경우 온도가 증가하여 일정하게 유지되기 전에 필요 수소 공급량에 도달하게 되어 후에 온도가 증가하여 수소 발생량이 증가하는 부분은 시스템에서 회수하여 재사용하게 된다.

최고 수소 발생량 분포도 평균 수소 발생량 분포와 유사한 경향을 띠며, 반응기 길이가 늘어날수록 최고 수소 발생량도 증가한다.



<그림 3-36> 은 최고 수소 발생량 분포

<그림 3-37>은 시스템 온도 분포를 나타낸다.

시스템의 각 요소들은 각기 다른 온도 분포를 나타내고 있다. 그러나 이들 중 반응기 온도는 높게 유지해주어야 하고 전체 시스템의 온도는 낮추어야 한다.

본 실험은 반응기 내의 온도를 나타내 주며, 실험 조건내에서는 시스템 외부 온도가 40°C 이하로 유지되어 비교의 대상이 되지 못하였다.

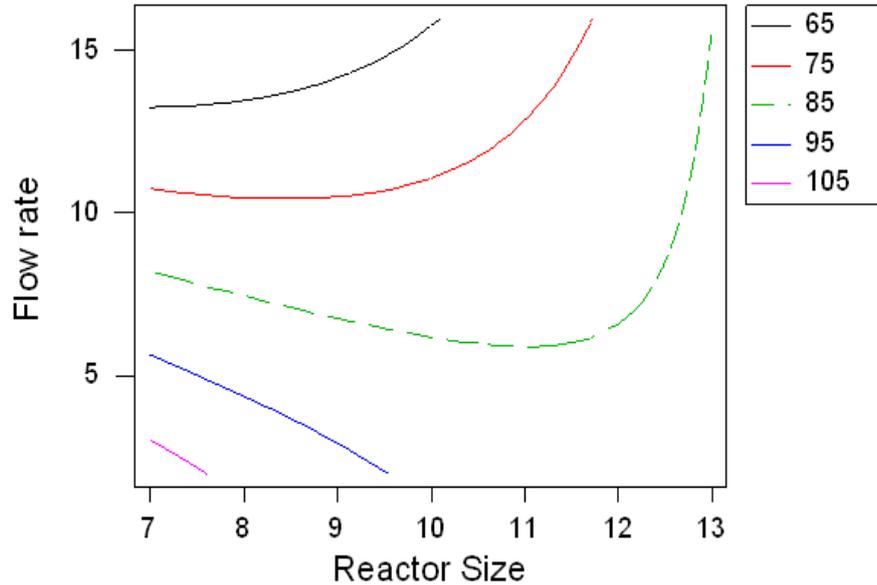
촉매에 의한 수소 발생은 앞서 살펴보았듯이 온도에 의존하는 함수이다. 따라서 반응기내의 온도가 높아야 수소 발생량이 높게 나온다.

반응기의 재질이 열전달이 잘되는 재질이므로 단열재를 사용하여 외부와 단열을 유지하여 열손실을 최소화하였다.

유입 유량이 증가하면 유입되는 유량의 온도가 낮기 때문에 반응기내부를 냉각시키게 되어 온도가 감소하며 유입 유량이 감소하면 유입되는 연료가 모두 반응에 참여하게 되므로 반응기 온도가 증가하게 된다.

반응기 길이와 유입유량과의 상관관계를 살펴보면, 반응기 길이가 짧으면 적은 유입 유량으로, 반응기 길이가 길면 많은 유입 유량으로 조절해 주어야 시스템 온도가 증가한다.

Contour Plot of max. tem



<그림 3-37> 시스템 최고 온도 분포

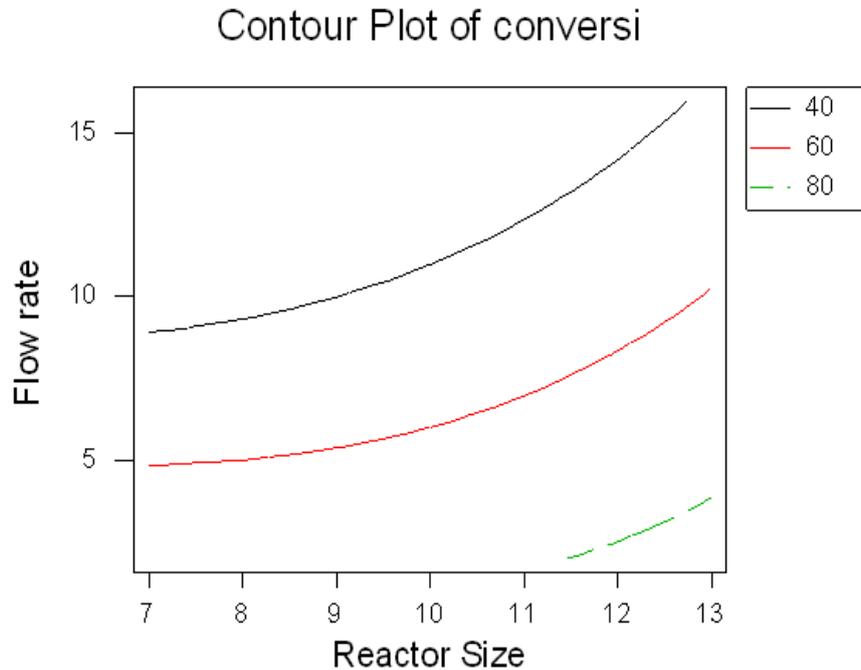
<그림 3-38>은 수소 변환율 분포를 나타낸 그래프이다.

수소 변환율은 연료에 포함되어있는 수소 화합물들이 화학반응식에 의해 수소로 변환되는 비율을 말한다. 따라서 수소 변환율이 높다는 것은 촉매에 의한 화학반응이 정반응으로 진행된 비율이 높다는 것으로 유입되는 연료의 효율과 관련이 있다.

일반적으로 연료에 촉매를 반응시키고 충분한 시간이 지나면 90%이상 수소로 변환되지만 이를 시스템에 적용하면 시스템에서 요구되는 수소량 이하는 수소 변환율에 포함되지 못한다. 즉 본 시스템에서 요구되는 수소량인 2 liter/min.H₂ 이하로 발생하는 수소는 발생하는 수소로 인정되지 못해 수소 변환율에 포함되지 않는다.

따라서 시스템의 효율(시스템에 적용되는 수소 변환율)은 대략 50%이상을 유지해야 하며 미반응된 부분은 재순환하여 사용한다.

시스템 효율은 반응기의 길이보다는 유입되는 유량과 관련이 깊다. 유입되는 유량이 많으면 촉매와 접촉하기 전에 반응기를 빠져나오기 때문에 효율이 떨어지고 유입되는 유량이 적으면 대부분 반응이 일어나기 때문에 높은 효율을 보인다.



<그림 3-38> 수소 변환율 분포

<그림 3-39>은 발생하는 수소 속에 포함된 수분량 분포를 나타내었다.

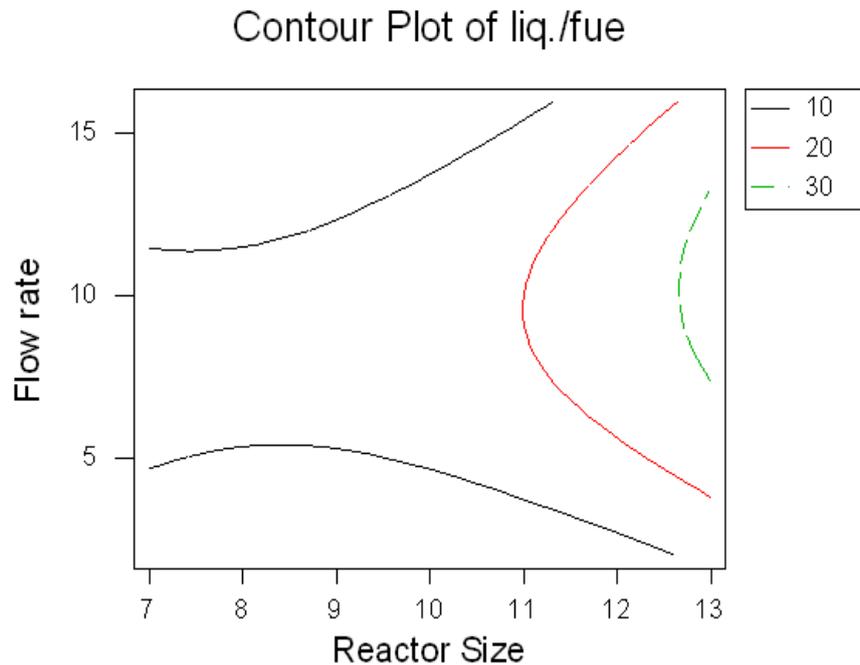
반응기의 온도가 80~150°C 사이를 유지하고 있기 때문에 연료속에 포함된 수분이 증발되어 수소와 함께 이송된다. 이러한 수분은 연료전지의 특성에 따라 제거 유무가 결정되는데 PEMFC의 경우 수분이 같이 공급되어도 문제 되지 않는다.

하지만 수분속에 Na, B 등의 원소가 포화상태로 존재하여 수분과 함께 이동되기도 하기 때문에 일차적으로는 수분을 제거하여 주는 것이 안전하다고 하겠다.

이러한 수분을 제거하는 방법은 다양한 시도가 이루어졌으며 그 결과는 추후에 논의 하도록 하겠다.

발생된 수분은 응축기를 이용하여 상온까지 냉각시킨 후 응축되어 모여진 수분의 양을 측정하였다.

유입유량이 적거나 많은 영역에서는 발생하는 수분량이 10g/liter로 간단한 트랩으로 손쉽게 제어할 수 있는 양이나 특정조건에서는 30g/liter로 부가적인 시스템이 필요하기도 하다. 이를 토대로 필요한 조건에서의 발생하는 수분량을 예측하여 시스템에서 수분제어 시스템의 종류를 결정할 수 있다.



<그림 3-39> 발생하는 수소 속에 포함된 수분량 분포

앞서서 단일 결과값에 대한 contour plot을 통해 한 결과값에 대한 최적의 변수 조합을 찾는 작업을 하였다. 시스템에 적용하기 위해서는 모든 결과값에서 최적의 조건을 도출해야 하므로 여러 가지 결과값에 대한 중첩자료가 필요하다.

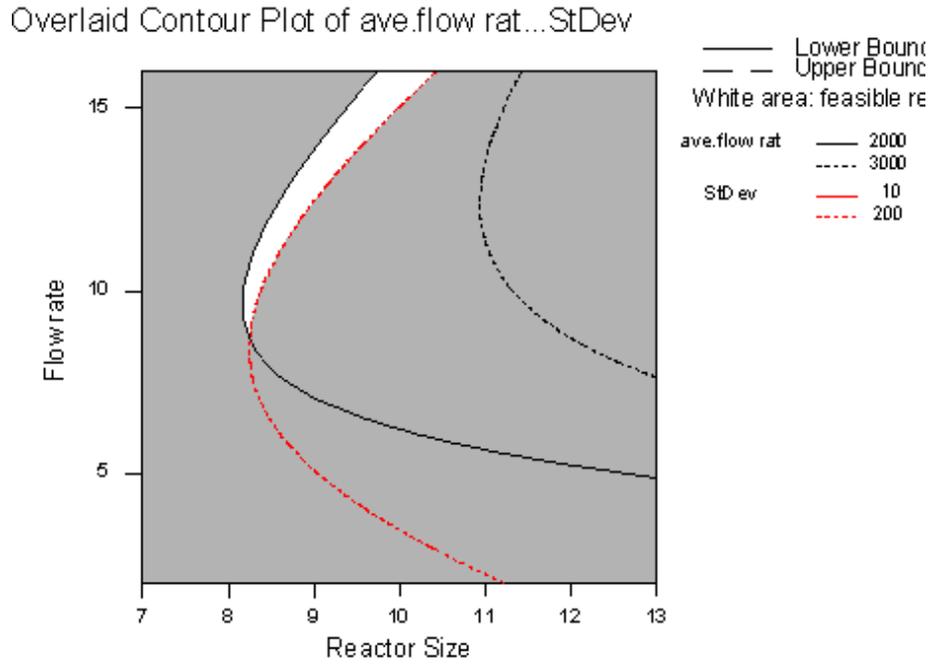
<그림 3-40>은 평균 수소 발생 변화와 수소 발생 편차 변화에 대한 중첩 그래프이다.

이를 통해 시스템에서 요구되는 유량과 그에 따른 발생량 편차를 최적화 하기 위한 시스템 조건을 도출 할 수 있다. 반응기 길이는 9~10cm, 유량은 10~15ml/min의 구간에서 시스템에서 요구하는 수준을 만족할 수 있다.

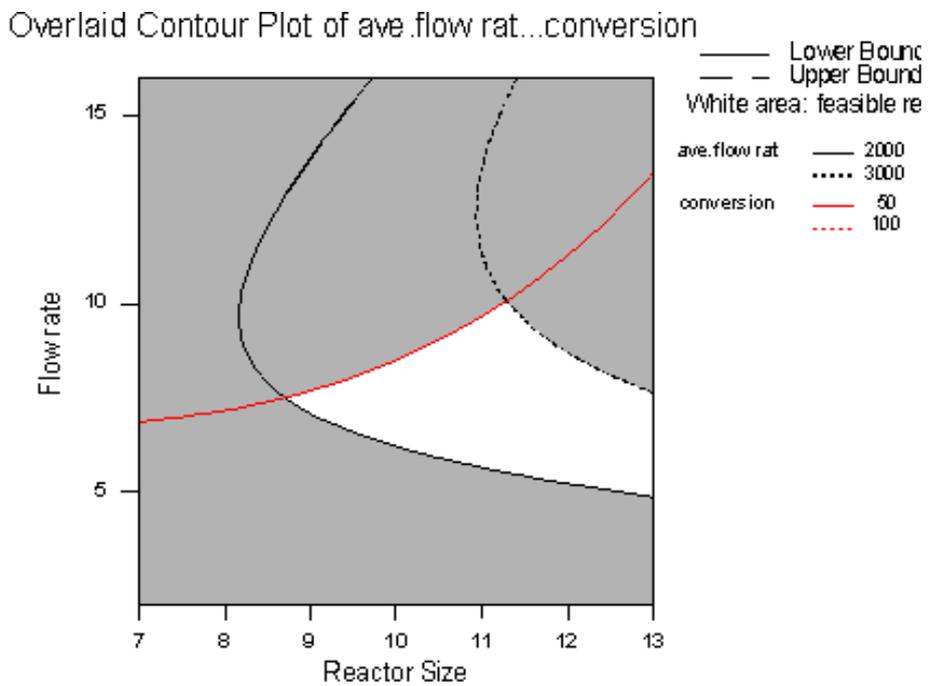
<그림 3-41>은 수소 발생량과 수소 변환율에 대한 중첩 그래프이다.

반응기 길이는 9cm이상, 유입 유량은 5~10ml/min 일 때 시스템에서 요구하는 수준을 만족하는 것으로 나타났다.

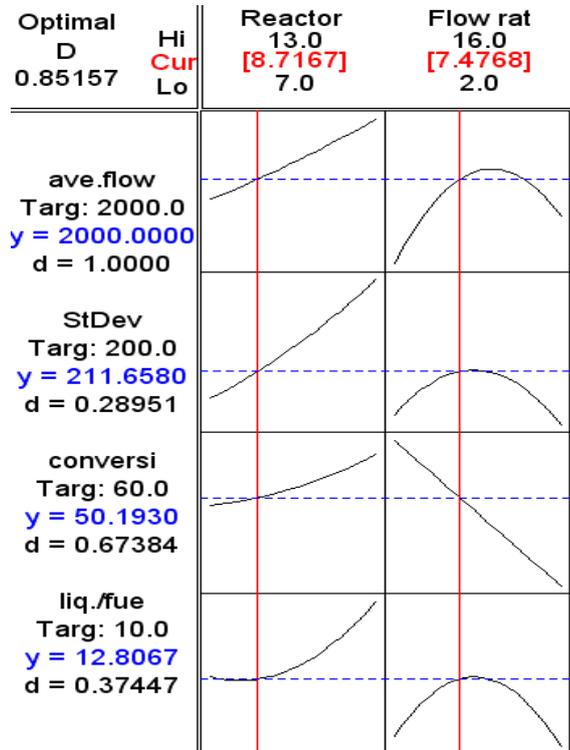
이와 같은 방법으로 나머지 결과값에 대해서도 중첩된 그래프를 만들고 최적의 시스템 조건을 도출하여 시스템 설계 범위를 정하기 위한 기초 자료로 활용하였다.



<그림 3-40> 평균 수소 발생량과 수소 발생 편차의 두가지 결과값의 중첩 자료



<그림 3-41> 평균 수소 발생량과 수소 변환율의 두가지 결과값의 중첩 자료



<그림 3-42> 최적조건 도출

시스템을 최적화 하기 위해선 모든 범위에서 실험이 이루어져야 한다. 하지만 그렇기 하기에는 여러 가지 제약조건이 많기 때문에 위에서 열거한 실험과 계산을 통하여 최적조건을 구하였다.

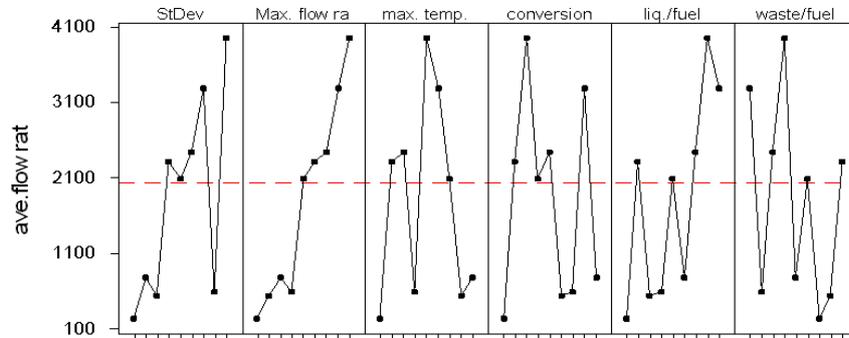
평균 수소 발생량은 2 liter/min.H₂, 수소 발생 편차 200ml/min, 수소 변환율 60%, 수분량 10g/liter에 해당하는 최적의 조건을 계산을 통하여 도출하였는데, 반응기 길이 8~9 mm, 유입유량 7~8 ml/min가 그 조건들을 충족하는 것으로 나타났다. <그림 3-42>

시스템을 조절하기 위해서는 실험에 의해 결과값으로 나오는 것들을 최적화해야 한다. 그런데 하나의 실험에서 나오는 결과값들은 다양하며 서로에게 영향을 미치게 된다.

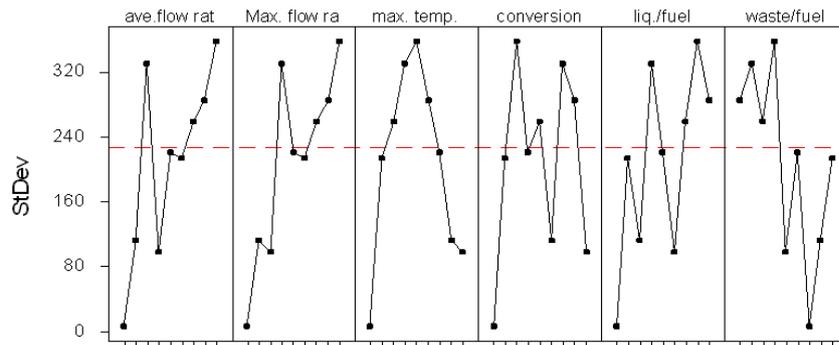
따라서 서로의 결과값들에 대한 상관관계를 분석하게 되면 하나의 결과값에 따라 다른 결과값들이 영향을 받기 때문에 실험시에 여러 가지 분석을 하지 않아도 주된 결과값들의 분석만으로 다른 결과값들의 경향을 알 수 있다.

이러한 결과값들에 대한 상관관계 분석을 <그림 3-43>에 나타내었다.

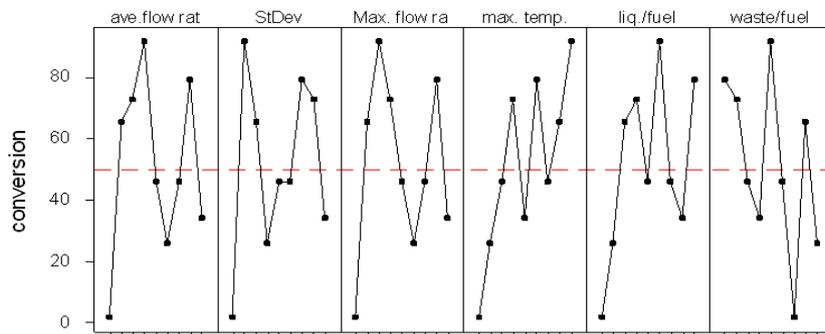
Main Effects Plot - Data Means for ave.flow rat



Main Effects Plot - Data Means for StDev



Main Effects Plot - Data Means for conversion



<그림 3-43> 평균 수소 발생량, 수소 발생량 편차 및 수소 변환율에 대한 주요 상관계 그래프

<그림 3-43>에서도 보면 평균 수소 발생량과 상관관계가 높은 것은 최대 수소 발생량으로 최대 수소 발생량이 증가할수록 평균 수소 발생량도 증가하는 것으로 나타났다.

또한 수소 발생량 편차와 수분 발생량도 비슷한 경향을 나타내어 평균 수소 발생량의 증가에 따라 이러한 결과값들도 더불어 증가하는 것을 알 수 있다.

똑같은 방법으로 수소 발생량 편차와 수소 발생 변환율에도 적용할 수 있다.

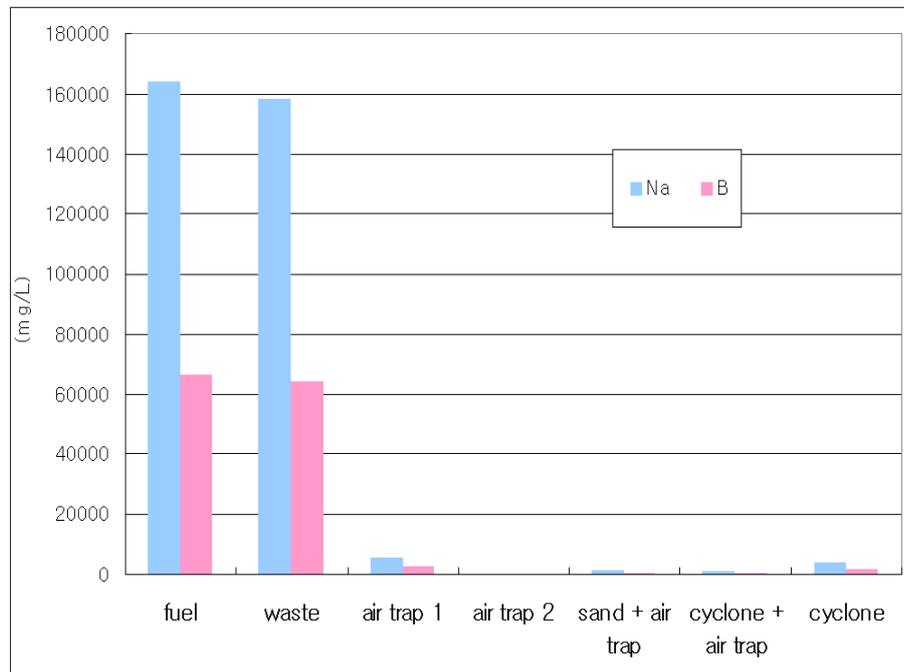
2. 수분 제거 장치 비교

앞선 절에서 살펴보았듯이 반응에 의해 발생된 수소는 수증기가 포함되어있다. 수증기 속에는 Na, B 등의 불순물이 있을 확률이 높기 때문에 제거해 주어야 한다.

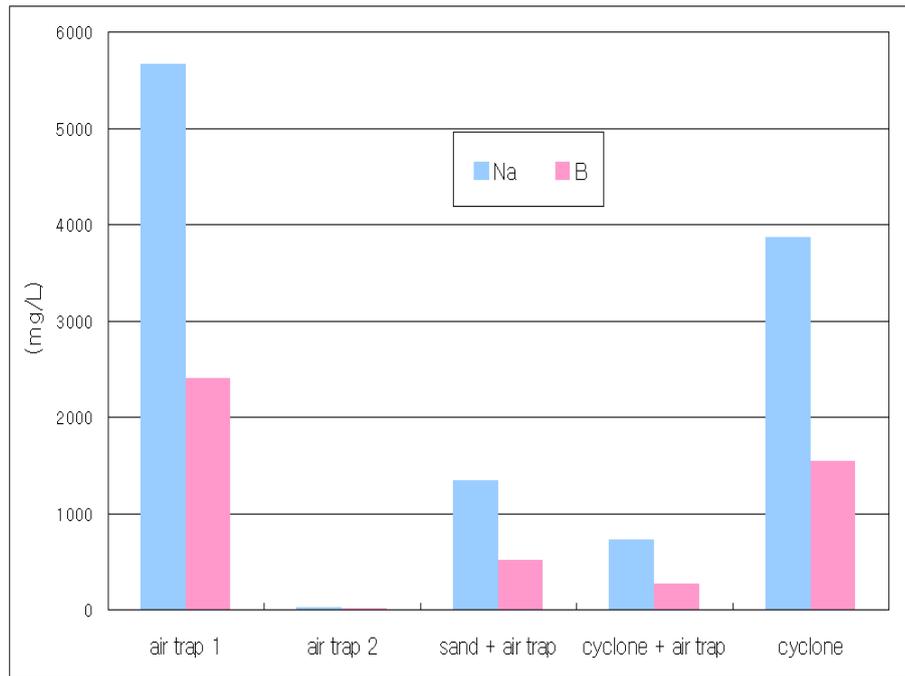
수소가 공급되는 연료전지에는 수분이 공급되어도 무방하기 때문에 시스템에서는 수증기속에 포함되어 있는 불순물만 제거하는 것이 중요하다.

따라서 여러 가지 아이디어를 시스템에 적용하여 최적의 시스템을 적용하고자 하였으며, 실험조건은 동일한 조건에서 수행되었다. 수분은 수소 공급 후단부에 전기 제습기를 설치하여 응축된 양을 분석하였다. 분석은 ICP-MS를 통한 원소 분석을 이용하여 수분 내에 포함되어 있는 Na와 B의 양을 1liter당 포함되어 있는 mg으로 환산하였다.

모든 아이디어는 추가적인 전력소모가 필요없는 것을 기준으로 생성되었고 다양한 아이디어가 적용되었다. 그림 에서 보듯이 대부분의 경우 불순물이 97%이상 제거되는 효과를 가지는 것으로 나타났다.



<그림 3-44> 수분 속에 포함된 Na와 B의 농도 비교

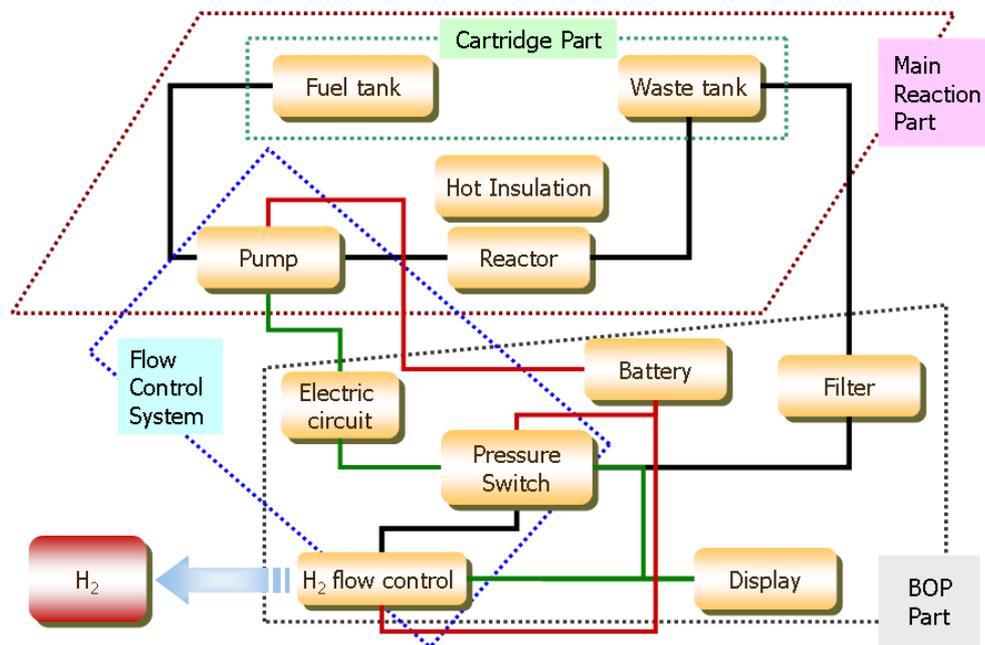


<그림 3-45> 수분 속에 포함된 Na와 B의 농도 비교

3. 시작품 제작

앞선 절에서 살펴보았듯이 시스템 최적화를 위한 여러 가지 실험들이 수행되었다. 이를 바탕으로 하여 실제 상용화 제품과 유사한 시스템을 제작하여 실용화 가능성을 보기 위하여 시작품을 제작하였다.

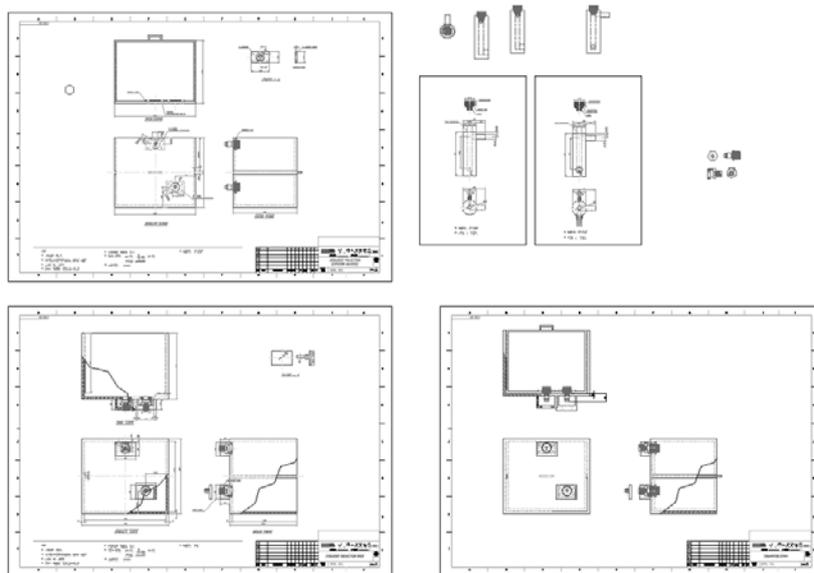
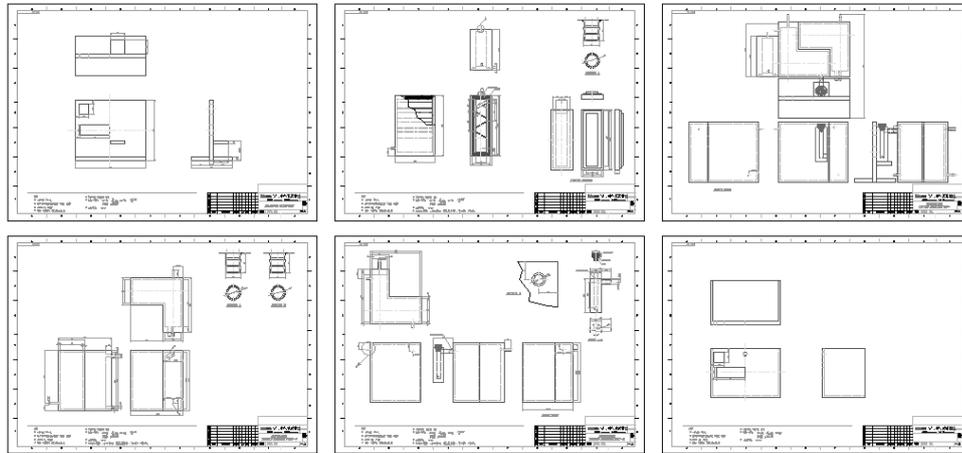
시작품은 다음과 같이 구성되어 있다.



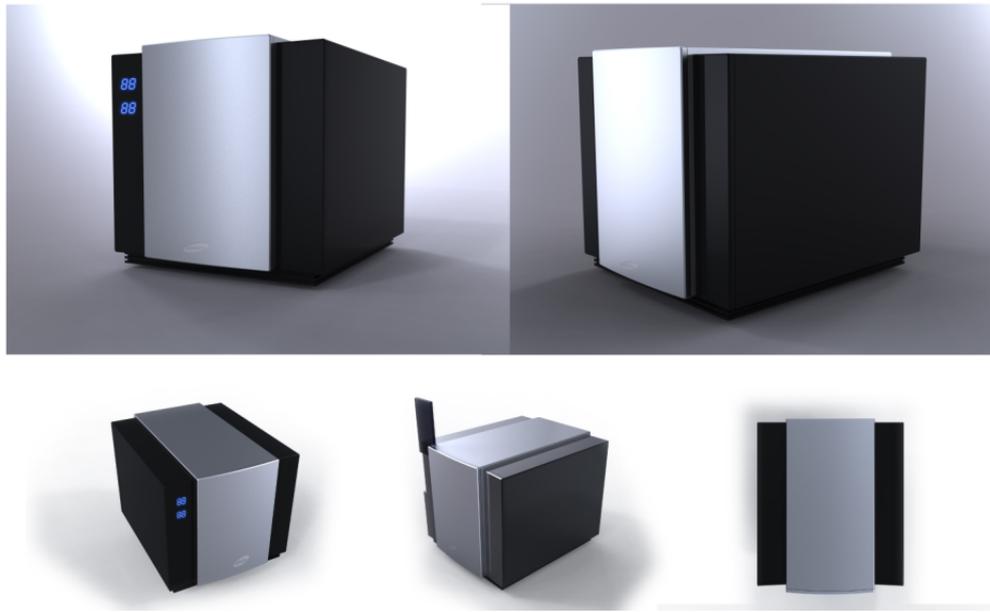
<그림 3-46> 시작품 시스템 구성도

시스템은 기본 반응을 책임지는 부분과 시스템을 컨트롤하고 안정화 시키는 부대장치들로 나눌 수 있다. 시스템은 전력 사용량을 최소화하도록 하였으며 안정적으로 수소를 공급하는 것을 첫 번째 목표로 설정하였다.

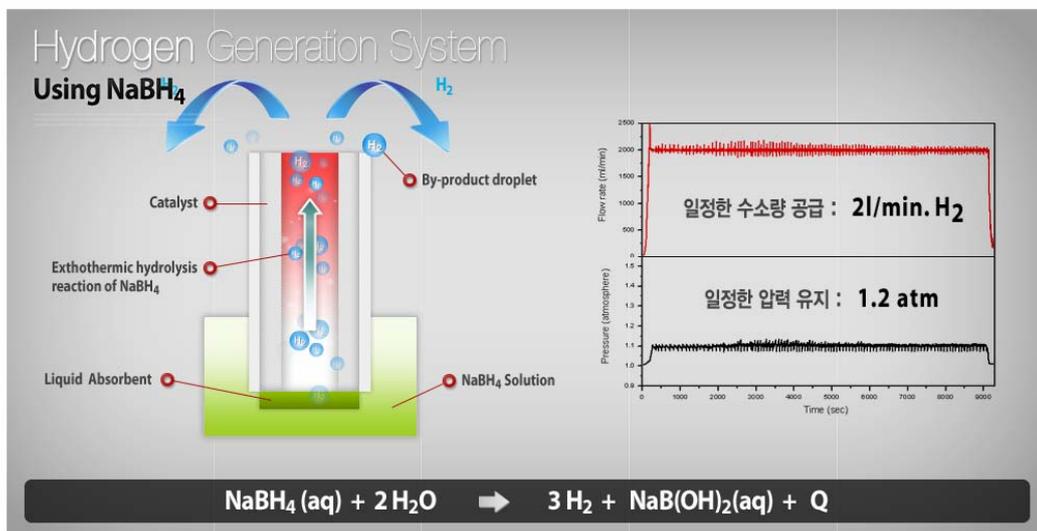
각 시스템 구성 부분에 따라 고려될 사항들을 파악하여 시스템에서 요구하는 수준을 맞추기 위해 설계하였으며 설계 자료는 그림 에 나타내었다.



<그림 3-47> 반응부 시스템 설계 도면

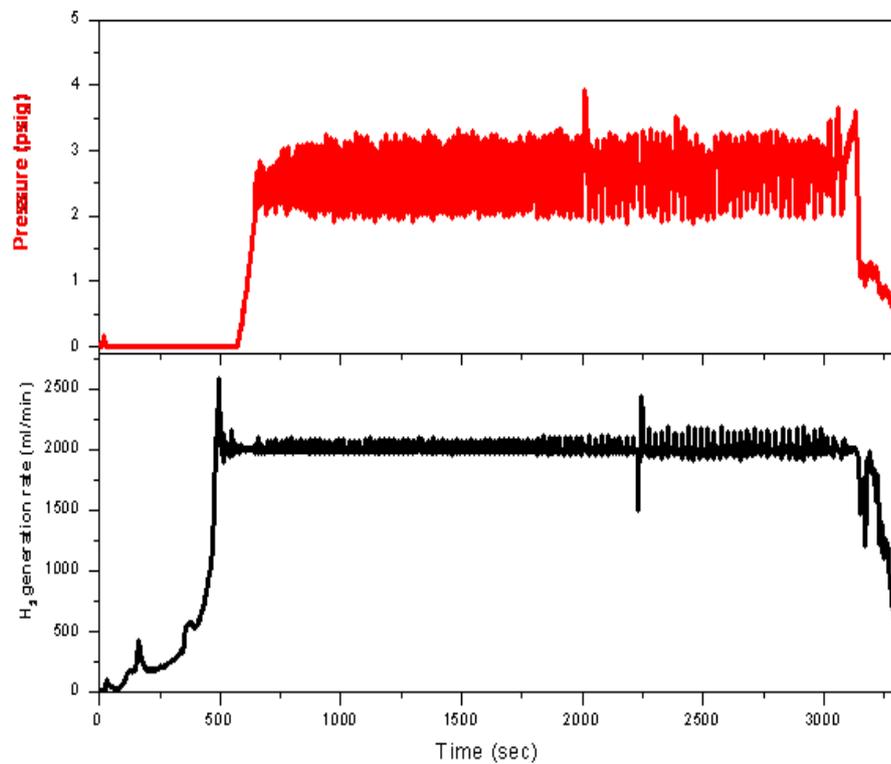


<그림 3-48> 시작품 외관 모습



<그림 3-49> 열싸이편을 이용한 수소 공급 메커니즘

이렇게 제작된 시작품은 2 liter/min의 수소를 6시간이상 일정하게 공급할 수 있으며, 다음과 같은 예비 실험 결과(1시간 구동)와 같이 시스템에서 요구하는 수소를 공급하면서 압력은 2~4 psig(0.14~0.28 atm.g), 온도는 외부온도 기준으로 40°C 이하로 유지된다. 이는 수소 분배를 이용한 고압기체 수소 저장을 이용한 수소 공급시 수소 분배 압력이 350~700 atm 인 것을 감안할 때 매우 안정적인 시스템 이라고 하겠다.



<그림 3-50> 시작품의 구동 결과 - 수소발생량 및 압력

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 연구 개발 목표 및 달성도

구분	연구개발 목표	연구결과	달성도 (%)
1년차	<ul style="list-style-type: none"> • 특허 전략 수립 • 수소 발생 기구 규명 • 2liter/min.H2급 수소공급장치 설계 	<ul style="list-style-type: none"> • 특허 확보 및 계획 수립 완료 (연도별, 출원인별 분석) • 열싸이펀 반응 기구 확인 • 수소 공급 시스템 기초 설계 완료 	100
2년차	<ul style="list-style-type: none"> • 수소 발생 촉매 기술 확립 • 2liter/min.H2급 수소공급장치 제작 • 10liter/min.H2급 수소공급장치 설계 	<ul style="list-style-type: none"> • 균일한 크기 및 성능의 촉매 제조 • 5시간 이상 구동, 시스템압력 3kG이하, 시스템 온도 150°C 이하인 시스템 설계 • 컨셉 디자인 및 설계 인자 도출 	100
3년차	<ul style="list-style-type: none"> • 수소 발생 촉매 최적화 • 수소 발생 단위 반응기 최적화 • 대형 수소 발생 시스템 구축 	<ul style="list-style-type: none"> • 촉매 분석 및 대용량 수소발생 촉매 제조 • 수분제어 및 부산물 처리등 부가 시스템 확보 • 수소발생량 및 온도/압력 제어인자 확인 	100
1단계 (종합)	<ul style="list-style-type: none"> • 2liter/min.H2급 수소공급장치 제작 • 대형 수소 공급장치 시스템 구축 • 수소공급 시스템 에너지 밀도 확보 	<ul style="list-style-type: none"> • 수소 발생장치 시제품 제작 • 대형 수소 발생 시스템 구축 (10liter/min.H2 이상) • 시스템 수소 저장밀도 : 50kg/m³ 	100

제 2 절 관련 분야에의 기여도

현재 수소는 대부분 수소탱크에 압축가스 또는 액화 수소 형태로 저장하거나 금속 수소화물, 활성화 탄소 등을 이용하여 수소 저장에 이용되고 있다. 그러나 이러한 저장 방법은 부피 및 무게당 수소 저장 밀도가 낮은 문제가 있어 이러한 문제를 극복하기 위해 알칼리 붕소 수소화물을 이용한 소형 수소 발생, 저장기에 대한 연구가 최근 진행되고 있다.

본 과제 연구를 통해 다양한 붕소 수소화물에 대하여 특성 및 안정화, 성능 실험을 실시함으로써 관련 기술을 확보하고, 세계적으로 아직 연구 초창기에 있는 붕소 수소화물을 이용한 소형 수소 발생기에 대한 기초 자료를 확보하여 주관 과제의 연구 개발에 기여할 수 있다.

본 기술은 수소 저장과 이용을 동시에 해결하는 기술로 수소 저장 분야에 있어 새로운 방향을 제시하였다. 연료전지의 용량에 상관없이 활용 가능하며, 상온, 상압에서의 작동 및 저장이 가능하여 그 응용범위가 넓고 적용시점 또한 빨리 이루어 질 것으로 판단된다. 수소 에너지의 파급 효과를 고려할 때 기존 에너지 분야를 대체 할 수 있는 기술적 응용잠재력이 충분하다고 하겠다.

붕소 수소화물, 수소 발생 촉매, 시스템 기술, 재생기술 등 다양한 요소기술들이 각각 부가가치를 창출할 수 있고, 시스템의 안전성 확보와 높은 에너지 밀도를 갖는 연료전지 시스템을 구축함으로써 시장진입 초기부터 유리한 위치를 선점할 수 있다.

1. 붕소 수소화물을 이용한 수소 저장 기술 확보

연료전지 시장의 확대에 의해 고밀도 수소 저장 기술이 필요하고, 수소 저장 기술에 있어 연료전지 상용화 이후 가장 유망한 수소 저장 기술은 붕소 수소화물을 이용한 저장 기술을 선확보 또는 선진국 수준 유지할 수 있게 된다.

2. 수소 공급 장치 기술

현재 연구가 많이 진행되고 있는 수소 공급 장치 부분에 있어 소형, 중대형 장치를 동시에 개발을 추진하여 저장 분야 전반적 기술 확보하게 된다.

3. PEMFC를 이용한 연료전지의 적용분야

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)를 이용한 모든 응용제품 (노트북, 스쿠터, UPS, 각종 가전기기, 자동차 등)적용 가능하므로 그 가능성은 크다고 하겠다. 따라서 기존의 전원으로 사용되고 있는 리튬계 2차전지(rechargeable battery)를 점진적으로 대체할 것으로 기대된다.

2012년부터 연료전지 시장이 형성되기 시작하여 2015년에는 그 수요가 본궤도의 진입이 예상되며 소형연료전지 시장은 2015년에는 2조원 시장으로 급성장할 것으로, 알칼리 붕소 수소화물의 경우도 연료전지 시장과 같은 시기에 형성되어, NaBH₄ 기준으로 2015년 0.5조원 이상의 시장 형성이 예상된다.

또한 2020년에는 자동차등의 중대형 연료전지 시장이 확대되어 100조원 이상의 시장이 예측된다. (Source : IEA report 2003, 연료전지 자동차 비율 6% 이상)

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 활용 범위 및 응용분야

붕소 수소화물은 미래 수소 저장의 큰 영역을 차지할 것으로 예상되며, 소형 및 중대형 연료전지에 수소 공급원으로 활용 될 것으로 보여, 현재의 석유 주유 시설을 개량하여 활용 가능할 것으로 예상된다. 또한 붕소 수소화물은 수소 저장 용도 외 환원제로도 활용 가능하여 그 활용범위가 넓다.

특히, 소형 수소 저장 및 방출 장치는 휴대용 IT 기기 및 소형 가전제품의 전원으로 활용될 수 있어, 알칼리 붕소 수소화물을 이용한 수소 저장 및 방출 장치가 개발되면 기존의 낮은 효율 및 안정성 문제를 극복하여 관련 기술의 개발을 촉진할 수 있을 것으로 보여 연료전지 등의 장치에 있어 그 활용가능성이 아주 높다고 하겠다.

본 기술은 수소 저장과 이용을 동시에 해결하는 기술로 수소 저장 분야에 있어 새로운 방향을 제시하였다. 연료전지의 용량에 상관없이 활용 가능하며, 상온, 상압에서의 작동 및 저장이 가능하여 그 응용범위가 넓고 적용시점 또한 빨리 이루어 질 것으로 판단된다. 수소 에너지의 파급 효과를 고려할 때 기존 에너지 분야를 대체 할 수 있는 기술적 응용잠재력이 충분하다고 하겠다.

붕소 수소화물, 수소 발생 촉매, 시스템 기술, 재생기술 등 다양한 요소기술들이 각각 부가가치를 창출할 수 있어 그 파급효과가 크다고 하겠다. 시스템의 안전성 확보와 높은 에너지 밀도를 갖는 연료전지 시스템을 구축함으로써 시장진입 초기부터 유리한 위치를 선점할 수 있다.

본 과제를 통해 개발되는 고용량, 고성능 알칼리 붕소 수소화물 시스템의 개발은 소형발전용 연료전지 개발 기술을 촉진시켜 전기의 수급이 좋지 않은 섬, 깊은 산 등의 지역에 전기를 공급할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 연료전지 추진 하이브리드 전기자동차의 국내개발을 촉진시켜 이 분야에서 이미 많은 기술을 확보한 선진국에 경쟁할 수 있는 기술력을 확보할 수 있을 것이며, 이들의 기술을 유관 분야에 이용할 수 있으며 다음과 같은 분야에 활용 할 수 있다.

1. 대체에너지 및 환경첨단산업의 seed 기술로 활용
2. 선진국의 무공해차 의무판매비율에 적극 대응할 수 있는 핵심기술 확립
3. 국내 저공해 자동차 보급추진계획 참여

4. 핵심부품기술 이전을 통한 조기 국산화 실현

또한 대체에너지 관련기술 전 분야의 파급효과를 일으켜 일자리 창출 등을 통한 국민의 삶의 질 향상에 크게 이바지할 것으로 사료된다.

제 2 절 주요 응용제품의 상용화 시기

1. 주요 연료전지 상품화 시기

가. 2012년 : 노트북 PC용 연료전지

나. 2015년 : APU, UPS, 군사용 연료전지

2. 주요 알칼리 붕소 수소화물 이용 연료전지 상용화 예상 시기

가. 2012~13년 : 노트북용

나. 2015~16년 : APU, UPS, 군사용

3. 안정적 수소 저장 기술 상용화 예상 시기

20015~16년 : 붕소 수소화물을 이용한 수소 공급 시스템 상용화.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 1 절 연구사례의 조사

1. 미국의 연구사례

국방성과 DOE를 중심으로 국가적 차원에서 전략적으로 연구가 진행되고 있으며, 시스템 대비 수소 발생 비율이 6wt% 이상을 가지는 화학 수소화물의 개발을 목표로 하고 있다.

H-POWER, Ballard, Manhattan Scientifics 등과 같은 연료전지 제조 업계에서 화학 수소화물의 기초 연구 및 연계 연구가 진행되고 있으나, Millennium Cell이 주도적으로 화학 수소화물에 대한 연구를 하고 있는 상황이다. 또한 Millennium Cell은 1.2kW급 연료전지에 공급할 수 있는 prototype의 수소 발생 장치 개발하였으며, 자동차 회사들과 연계하여 60kW급 자동차용 연료전지에 부착하는 장치를 개발하고 있다.

이외에도, Borax, Air-product등 화학을 기반으로 하는 제조 회사들이 화학 수소화물의 제조 분야에 연구를 진행하고 있는 상황이다.

2. 일본의 연구사례

일본의 신에너지, 산업기술종합개발기구(NEDO)를 중심으로 연구가 추진되고 있으며, 공학원 대학의 Suda 교수와 오사카 대학의 이와타 교수등이 주축이 되어 화학 수소화물을 공동으로 연구하는 수소 에너지 연구소를 설립하여 본격적으로 연구가 진행되고 있다.

민간기업의 연구로는 Sekisui Chemical, Nippei Toyama, Toyoda Automatic Looms 등 일본내 화학 계열사와 자동차 회사등과 연계하여 공동연구를 수행하고 있다.

수소 에너지 연구소의 R&D 개발 목표는 다음과 같다.

가. 높은 수소 저장 능력 : 5 ~ 10 wt%을 가지는 화학 수소화물 개발

나. 빠른 수소 공급 능력 : 13 l/sec의 용량을 가지는 수소 공급 시스템

다. 온도와 압력의 조절 : 20~60°C 내에서 작동하며, 이때 작동 압력이 1~10atm 사이를 유지하는 시스템

라. 촉매 : 불소 처리된 금속과 불소 처리된 금속 하이드라이드(hydride)를 이용한 새로운 촉매 개발

제 2 절 세부 기술사항의 검토 분석

1. 국내·외 기술수준 비교

가. 세부 기술사항의 검토 분석

(1) 수소 발생 촉매 기술

일본의 도요타 그룹, 미국의 Millennium Cell등이 독자적으로 수소 발생 촉매 기술을 보유하고 있으나, Pt나 Ru등 귀금속 촉매를 이용한 것임.

본 과제에서는 금속을 고온에서 산화시켜 만든 독자적인 촉매를 통하여 기존에 개발되었던 촉매와 비슷한 성능을 갖고 가격이나 다양한 형상 제조에 유리한 촉매 제조 기술을 확보 하였다.

본 촉매 기술은 미국에 특허를 등록하는 등 국내외에 7건의 특허를 출원/등록 하였다.

(2)수소 발생 시스템 기술

수소 발생 시스템 개발을 위하여 독자적인 수소 발생 메카니즘을 고안 하였다. 열싸이펀을 이용한 반응기는 반응에 의해 생성되는 폐열을 연료를 순환시키는데 사용함으로써 별도의 동력원 없이 연료를 반응기에 공급해 줄 수 있다.

2 liter/min.H₂급 수소 발생 시스템을 개발하여 실증 실험을 완료 하였으며, 시스템 온도는 100°C 이하 (외부온도 40°C이하), 시스템 압력은 0.3kG 이하에서 시스템이 구동되도록 설계 되었다. 이는 기존의 시스템이 고온과 고압에서 작동하도록 되어있는 시스템들과는 차별화가 이루어진 것으로 본 시스템의 가장 큰 장점이라 하겠다.

표 6-1. 국내·외 기술수준 비교표

항 목	선진국	국내	비고
수소 발생시스템 최적화 기술	기술개발	기술개발	3년 격차
수소 발생 촉매 기술	개발완료	기술개발	2년 격차

나. 공정단위별로 주요 기술사항 및 그 기술수준의 분석평가

(1) 외국의 경우

Chemical hydride 제조기술은 현재 외국 ROHM/HAAS에서 보유하여 제품을 제조하고 있으며 기타 외국 기관에서 일부 특허 등의 기술을 가지고 있으며, 특허나 문헌상으로 기술되어 있을 뿐 상업화하여 운영되고 있지는 않은 상황이다.

Chemical hydride로부터 수소발생촉매에 대한 기술 개발은 거의 완료되어 있는 상황으로 촉매에 대한 일정 성능에 대한 수명 테스트만이 남아 있는 상황이다.

수소 발생장치에 대한 기술은 여러 가지로 기술되어 있으나 소형/대형 시스템에 대한 최적의 발생장치에 대한 기술은 현재 개발중에 있다.

(2) 국내의 경우

Chemical hydride 제조기술은 현재 국내에서 보고되어 있지 않으며 국내에서는 대정에서 제조하고 있으며, Chemical hydride recycle 기술은 국내에서 전무한 상황이다.

Chemical hydride 로부터 수소발생촉매에 대한 기술 개발은 거의 초기 단계 수준으로 개발이 시급한 상황이며 수소 발생 시스템과 연계하여 연구가 필요하며, 수소 발생장치에 대한 기술은 국내에서 전무한 상황이다.

다. 개발되었거나 개발중인 새로운 기술

- (1) 화학 수소화물에 제조 기술 및 수소 생산에 필요한 촉매 제조 기술(MCEL)
- (2) 10~100W급 연료전지 기술 보유 휴대폰용 연료전지에 맞는 수소 공급 기술 (Manhattan Scientifics)
- (3) Chemical hydride recycle 기술(개발중)
- (4) Chemical hydride를 사용한 수소 발생 시스템 구축 기술(개발중)
- (5) 자동차용 연료전지에 필요한 수소공급용 화학수소화물 제조 기술(개발중)
- (6) 수소 발생 공정 기술(개발중)

제 7 장 참고문헌

- [1] Amendola SC, Sharp-Golman SL, Janjua MS, Kelly MT, Petillo PJ, Binder M., J. Power Sources 2000;85:186-9
- [2] Amendola SC, Sharp-Golman SL, Janjua MS, Kelly MT, Petillo PJ, Binder M., Int J. Hydrogen Energy 2000 ; 25 : 969-75
- [3] Suda S, Sun Y-M, Liu B-H, Zhou Y, Morimitsu S, Arai K, Tsukamoto N, Uchida M, Candra Y, Li Z-P., Proceedings of the First International Symposium on New Protium Function in Materials, 1999. p.134-44
- [4] Kojima Y, Suzuki K, Fukumoto K, Sasaki M, Yamamoto T, Kawai Y, Hayashi H., Int J. Hydrogen Energy
- [5] V.C.Y. Kong, F.R.Foulkes, D.W.Kirk,J.T.Hinatsu, Int J. Hydrogen Energy 1999. p. 665-675
- [6] Y. Kojima, Y.Kawai, H.Nakanishi, S.Matsumoto, J.Power Sources 135, 2004, 36
- [7] D. Hua, Y.Hanxi, A.Xinping, C.Chuansin, Int. J.Hydrog. Energy 28, 2003, 1095
- [8] H.I.Schlesinger, H.C.Brown, A.E.Finholt, J.R.Gilbreath, H.R.Hockstra, and E.K.Hyde, J.Am.Chem.Soc., 75, 1953, 215
- [9] Z.P.Li, B.H.Liu, K.Arai, N.Morigazaki, S.Suda, J.Alloys Compd. 356-357, 2003, 469
- [10] Elmsey J.The elements, 3rd ed. Oxford, UK: Oxford Univ. Press, 1998
- [11] D. Browing, P. Jones, Power Sources, 65 (1997) 187-195
- [12] C. H. Hale, US patent 4,931,154 (5 June 1990)
- [13] S. Amendola, US patent 5,804,329 (8 September 1998)
- [14] A. Zuttel, P. Wenger, S. Rentch, P. Sudan, J. Power Sources, 118 (2003) 1-7
- [15] V. C. Y. King, D. W. Kirk, Int. J. Hydrogen Energy, 28 (2003) 205-214
- [16] C. A. Ward, D. Stanga, L. Pataki, J. Power Sources, 41 (1993) 335-352
- [17] S. Suda, Y. M. Liu, B. H. Liu, Appl. Phys. A 72, 209-212 (2001)

- [18] H. C. Brown, C. A. Brown, J. Am. Chem Soc., 84 (1962) 1493
- [19] D. Browing, P. Jones, K. Packer, J. Power Sources, 65 (1997) 187–195
- [20] Y. Kojima, T. Haga, Int. J. Hydrogen Energy, in press
- [21] Y. Kojima, K. I. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai, H. Hayasi, Int. J. Hydrogen Energy, 27 (2002) 1029–1034
- [22] S. Amendola, P. Onnerud, N. T. Kelly, M. Binder, Talanta 49 (1999) 267.
- [23] W. N. Lipscomb, Boron hydrides, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1963, pp.150.
- [24] H. B. Martin, A. Argoitia, A. B. Anderson J. C. Angus, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) L133.
- [25] Z. P. Li, N. Morigazaki, B. H. Liu, S. Suda, J. Alloys Compd, 349(2003) 232.
- [26] S.K.Lee, K.K.Koo, S.Jeong, 냉동공학회 (1996) pp.167~172
- [27] Cohen, H., Baylay, F., Proc. Inst. Mech. Eng., 169–20, pp.1063–1080, 1955
- [28] Mital, V., Lee, Y., Int. J. of Heat and Mass Transfer. 15–9, pp 1695–1707, 1987
- [29] US Patent, 6,124,499
- [30] US Patent, 6,916,945
- [31] US Patent, 6,777,571
- [32] US Patent, 5,350,879
- [33] US Patent, 4,826,796
- [34] Kaufman, C.M. and Sen, B., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985, 307–313
- [35] Y. et al., Int. J. Hydrogen Energy, 2002, 27, 1029–1034