

NaBH₄ 가수분해 반응에 의한 무인항공기용 PEMFC 수소공급

정현승 · 조병주 · 이정훈* · 이한종* · 니일채* · 추천호** · 박권필†

순천대학교 화학공학과
 57922 전남 순천시 중앙로 235
 *(주)CNL Energy
 57922 전남 순천시 중앙로 235
 **(주)ETIS

10122 경기도 김포시 고촌읍 황색로45번길 97
 (2015년 7월 14일 접수, 2015년 8월 4일 수정본 접수, 2015년 8월 21일 채택)

Hydrogen Supply to PEMFC for Unmanned Aero Vehicles Using Hydrolysis Reaction of NaBH₄

Hyeon-Seong Jung, Byung-Joo Jo, Jung-Hoon Lee*, Han-Jong Lee*, Il-Chai Na*, Cheun-Ho Chu** and Kwon-Pil Park†

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 235, Jungang-ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
 *CNL Energy Co, 235, Jungang-ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
 **ETIS Co, 97, Hwangsae-ro 45beon-gil, Gochon-eup, Gimpo, Gyeonggi, 10122, Korea
 (Received 14 July 2015; Received in revised form 4 August 2015; accepted 21 August 2015)

요 약

무인항공기가 장시간 비행하기 위해서는 배터리보다 고분자전해질 연료전지(PEMFC)가 적합하다. 본 연구에서는 PEMFC에 수소를 공급하는 NaBH₄ 가수분해 반응 시스템에 대해 연구하였다. NaBH₄ 가수분해 반응 시스템의 무게를 감소시키기 위해 수소수율 향상, 응축수 회수, 안정적인 수율 유지 등에 대해 실험하였다. 반응기 압력제어를 함으로써 수소 수율을 3.4% 향상시켰다. 수소를 공랭하여 PEMFC 스택에 공급하는 과정에서 발생하는 응축수를 NaBH₄ 저장조에 회수하였다. 이 과정에서 응축수가 NaBH₄ 분말을 용해시켜 보충됨으로써 14%의 무게 감량효과가 있었다. 2.0 L/min의 속도로 수소를 발생시킬 때 Co-P-B 촉매 2.0 g을 사용해서 10시간동안 96% 수소수율로 NaBH₄ 가수분해 반응 시스템을 안정적으로 구동하였다.

Abstract – Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) instead of batteries is appropriate for long time flight of unmanned aero vehicles (UAV). In this work, NaBH₄ hydrolysis system supplying hydrogen to PEMFC was studied. In order to decrease weight of NaBH₄ hydrolysis system, enhancement of hydrogen yield, recovery of condensing water and maintenance of stable hydrogen yield were studied. The hydrogen yield of 3.4% was increased by controlling of hydrogen pressure in hydrolysis reactor. Condensing water formed during air cooling of hydrogen was recovered into storage tank of NaBH₄ solution. In this process the condensing water dissolved NaBH₄ powder and then addition of NaBH₄ solution decreased system weight of 14%. NaBH₄ hydrolysis system was stably operated with hydrogen yield of 96% by 2.0g Co-P-B catalyst for 10 hours at 2.0L/min hydrogen evolution rate.

Key words: Sodium Borohydride, Unmanned Aero Vehicles (UAV) Hydrogen yield, Stability, Proton Exchange Membrane Fuel Cell

1. 서 론

최근에 군사용이 아닌 상업용으로 드론의 용도가 확대되면서 무인기에 대한 연구개발이 어느 때보다 활발해지고 있다[1]. 요구되는 비행시간이 점차 증가하는 무인 항공기의 전원으로서 2차 전지는

한계가 있어 이를 대체할 소형 연료전지 개발이 시급한 상황이다. 여러 연료전지 중에 고분자전해질연료전지(PEMFC)가 무인항공기용 연료전지로 적합한데 연료인 수소를 저장·공급할 수 있는 방법이 어려운 점이 문제다[2]. 수소 저장·공급에는 많은 방법이 있지만 이들 중에서 붕소수소화물과 같은 화학적 수소화물이 여러 측면에서 제일 적합한 방법이라 할 수 있다.

화학적 수소화물은 안전성, 비가연성, 비독성, 높은 수소저장용량 뿐만 아니라, 반응 생성물이 PEMFC에 영향을 주지 않아야 하는 등 매우 다양한 조건들이 고려된다. 이처럼 무인항공기용 연료전지의 수소공급원으로서 까다로운 조건들을 만족하는 화학적 수소화물로

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

써 NaBH_4 가 많이 연구, 개발되고 있다[3]. NaBH_4 는 10.8%의 높은 수소저장용량을 가지며 반응생성물인 borax는 친환경적이고, 반응물로 재생산가능하다. NaBH_4 의 가수분해 반응속도가 느리기 때문에 촉매를 사용해 수소발생속도를 향상시키며 NaBH_4 저장 중 안정성을 위해 NaOH 를 첨가한다[4-8].

무인항공기의 무게는 가벼워야하는데, 수소발생장치 시스템 전체 무게와 연료전지 스택 및 주변장치 무게까지 모두 포함시킨 수소저장용량 목표는 4.5%이상이다. 이 목표를 달성하기 위해서는 NaBH_4 수용액의 농도를 높여야할 뿐만 아니라 반응기의 무게와 저장 용기의 무게도 최소한으로 감소시켜야한다. NaBH_4 수용액의 농도를 25% 이상으로 높이면 초기에는 별 문제가 없으나 시간이 지나면서 NaBO_2 와 같은 부산물의 점도가 높아져 부산물 배출이 어려워지고, 촉매와 NaBH_4 의 접촉이 좋지 않아 수소 수율이 감소하며, 부산물과 촉매의 부착 및 탈착에 의한 촉매 손실이 높아진다[9,10]. 그래서 본 연구에서는 수소발생장치 무게 감량을 위해 생산된 수소를 연료전지 스택에 유입하기 전에 냉각시켜 수소 가스 중의 수증기를 응축시켜 연료통에 회수함으로써 NaBH_4 의 농도를 낮추는 방법을 연구하였다. 무인항공기용 연료전지는 무게를 감소시키기 위해 공기 팬으로 스택을 냉각시키는 패시브(passive) 스택을 사용하므로 유입되는 수소 온도가 약 30°C 이하의 온도로 냉각되어 스택의 온도를 상승시키지 않는 것이 중요하다. 수소의 온도를 냉각하는 과정에서 물을 회수하여 NaBH_4 의 농도를 감소시킴으로써 수소의 냉각과 동시에 응축수 회수효과에 대해 연구한 것이다. 무인항공기용 PEMFC 스택에서 수소발생속도는 반응기 수소 압으로 제어하였는데 압력제어가 수소 수율에 미치는 영향을 측정하였고, 촉매 량에 따른 수소수율 및 내구성에 대해서도 연구하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

촉매는 지지체에 담지하지 않은 비담지 Co-P-B촉매를 팩에 넣어 사용하였다. 비담지 Co-P-B 촉매는 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) 수용액과 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.9%) 수용액을 몰비로 1 : 1이 되게 혼합하여 Co-P 수용액을 만들고, NaBH_4 의 수용액과 Co-P 수용액을 몰비로 3 : 1이 되게 제조하고 NaBH_4 수용액을 서서히 Co-P 수용액에 가하면서 교반하였다. NaBH_4 수용액을 모두 가한 후 약 10분간 더 교반하고 정지하였다. 약 30분간 정지하여 층이 형성되면 층 분리하고, 침전층을 진공, 여과하여 증류수로 세척하고 분쇄한 다음 상온 건조하였다.

2-2. 반응기 시스템 및 수소 발생

연속반응기 시스템은 Fig. 1과 같이 구성하였다. 펌프(LongerPump, BT100-1L)를 이용해 반응용액 저장용기로부터 반응기에 용액을 유입하는 속도에 의해 수소발생 속도를 제어하였다. 반응기의 수소 압력을 측정해 게이지 압력 0.4~0.5 bar 범위에서 압력이 낮으면 펌프의 분당 회전수(rpm)를 높이고 압력이 높으면 rpm을 낮추는 방법으로 수소발생 속도를 약 2.0~3.0 l/min이 유지 되게 하였다. 촉매를 각각 1.2, 1.6, 2.0 g을 담은 섬유 팩을 반응기에 넣고 20, 23% NaBH_4 용액을 4.0~6.0 ml/min 속도로 유입했고 이 때 반응기 내부 온도는 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 가 되게 하였다. 반응 부산물은 반응기 밑의 통에 들어가 모인 후 일정 시간 간격으로 외부로 배출하였다. 스테인리스스틸

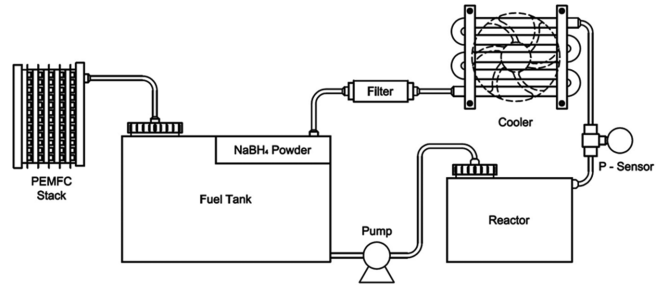


Fig. 1. Schematic diagram of continuous reactor system for NaBH_4 hydrolysis reaction.

재질의 주름관을 통과한 수소가 냉각되어 NaBH_4 용액 저장용기를 통과하면서 응축수를 회수하였다. 주름관 위에 설치한 2W의 팬으로 주름관을 통과하는 수소를 공랭하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수소발생 속도 및 수율

반응기 압력을 제어하지 않고 대기압으로 유지하면서 NaBH_4 가 수분해 반응에 의해 수소를 발생했을 때 수소발생 속도와 수율을 Fig. 2에 나타냈다. 약 2 l/min의 속도로 수소를 발생시켜 수소수율

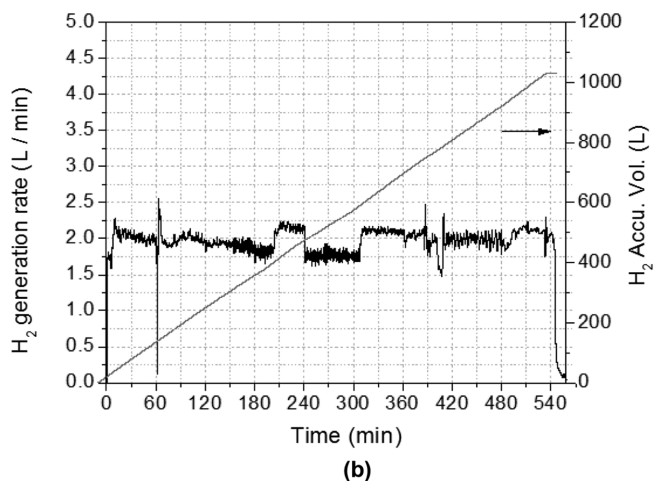
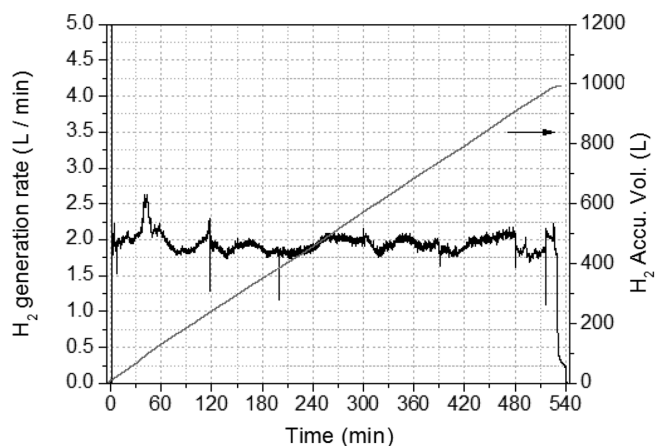


Fig. 2. Hydrogen evolution rate and accumulation volume (a) without pressure control, (b) with pressure control.

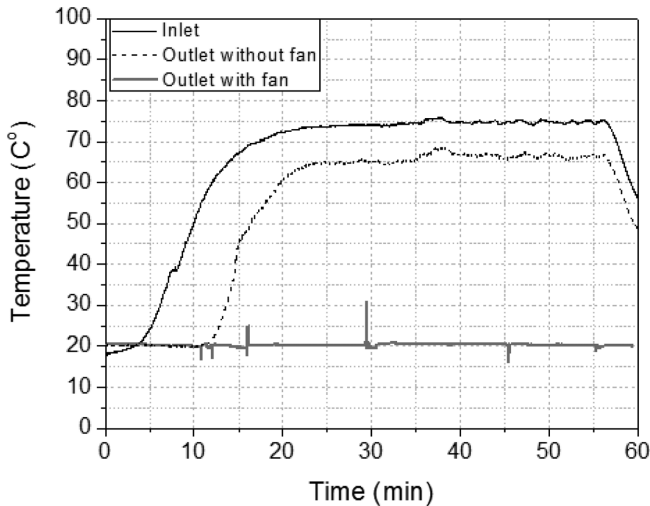


Fig. 3. Comparison of hydrogen temperature after air cooling with fan and without fan.

94.3%를 달성했다. PEMFC 스택에 수소를 유입시키기 위해서는 대기압 이상의 압력으로 수소를 anode에 공급해야하므로 게이지 압력으로 0.4~0.5 bar 반응기 압력을 제어하면서 수소를 발생시켰다(Fig. 2(b)). 압력을 0.4~0.5 bar로 상승시켰을 때 수율이 97.7%로 수율이 3.4% 향상되었다. 반응기내 압력이 높아지면서 반응물이 촉매층을 통과할 때 충분히 촉매와 접촉하면서 미반응 NaBH₄ 양이 감소했기 때문이라고 본다.

3-2. 수소 냉각 및 응축수 회수

NaBH₄ 가수분해 반응기의 온도는 80~90 °C이고 반응기로부터 유출된 수소의 온도는 Fig. 3에 나타난 것처럼 약 70~75 °C이다. PEMFC의 전기화학반응도 발열반응이어서 스택을 수냉이나 공랭 방식으로 냉각시켜야한다. 스택의 냉각에 필요한 부하를 감소시키기 위해서는 스택 유입 수소온도를 감소시키는 것이 필요하다. 반응기 배출 수소를 17 °C 대기 중에 있는 스테인리스스틸 재질 주름관 80 cm를 통과시켰을 때, 수소온도는 Fig. 3처럼 60~65 °C로 약 10 °C 내려갔다. 냉각효과를 높이기 위해 주름관을 2W 팬으로 공랭하였을 때 수소 온도가 20 °C까지 냉각됨을 보였다. 무인항공기에서 수소 냉각은 운행 중 비행체를 개방하여 유입 공기에 의해 팬 없이 주름관 설치만으로도 가능할 것으로 보인다.

반응기를 나온 수소는 수증기로 포화된 상태이므로 수소 온도를 낮추면 물이 응축되고, 이 응축수를 NaBH₄ 용액 저장 용기에 유입하면 연료 무게를 감소시킬 수 있다. 회수한 응축수를 20wt% NaBH₄ 용액에 가하면 저장용기에서 반응기로 유입되는 NaBH₄ 농도는 점차 감소하다 마지막 부분에서는 급격히 감소한다. 이와 같은 농도변화는 일정한 수소발생 속도로 제어하기가 힘들고 마지막 부분에서는 수소발생속도가 너무 낮아 원하는 PEMFC 출력을 내기가 어려워진다. 이를 방지하기 위해 회수 응축수를 NaBH₄ 분말 팩에 가해서 NaBH₄가 함유된 용액이 저장 용기에 유입되게 하였고, 이때 용액의 NaBH₄ 농도변화를 측정하였다(Fig. 4). NaBH₄ 분말 팩의 NaBH₄가 응축수에 용해되어 NaBH₄ 농도가 초기에는 약 30%인 용액이 유입되었으나 농도가 점차 감소해 60분 이후에 약 12%가 되었다. 분말 팩 안에서 물과 분말의 접촉 면적과 NaBH₄의 양에

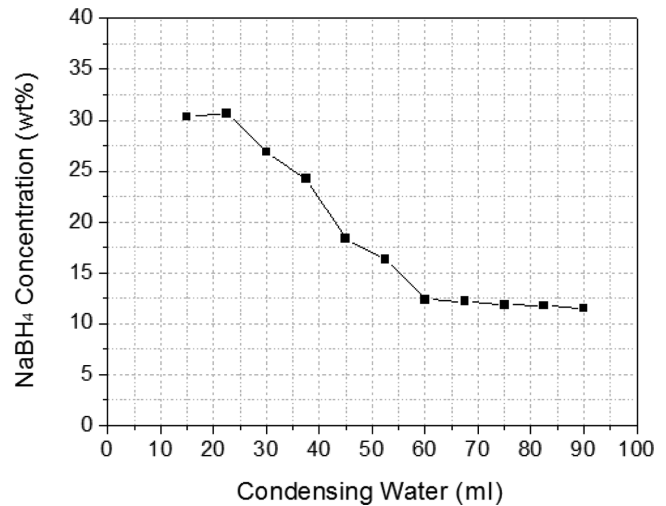


Fig. 4. Variation of NaBH₄ concentration after dissolution of NaBH₄ powder by condensing water passing through NaBH₄ pack.

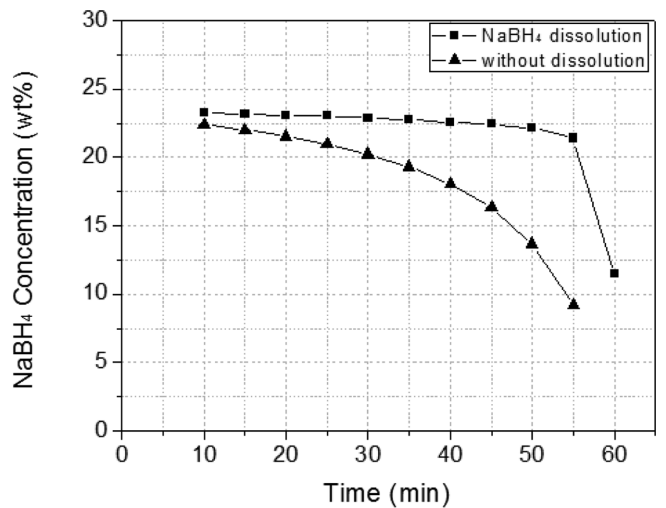


Fig. 5. Variation of NaBH₄ concentration in NaBH₄ storage tank after recovery of condensing water with dissolution of NaBH₄ powder and without dissolution of NaBH₄ powder.

의해서 NaBH₄ 농도가 결정되므로 적절한 팩 모양과 응축수 유입량에 따른 NaBH₄의 양 계산이 필요하다.

응축수가 NaBH₄ 팩을 통과한 용액(회수용액)이 23%의 NaBH₄ 용액이 저장된 저장용기에 가해졌을 때 저장용기로부터 반응기에 유입되는 용액의 NaBH₄ 농도를 Fig. 5에 나타냈다. 초기에는 NaBH₄ 농도 변화가 거의 없다가 약 50분 후부터 농도가 감소해 55분에 21%가 되고, 23%의 NaBH₄ 용액이 모두 반응기에 유입되는 시간인 60분에는 12%로 회수 용액 농도와 같아졌다. 응축수가 그대로 가해졌을 때는 NaBH₄ 농도가 55분에 8%로 감소해서 NaBH₄ 농도 감소로 인한 수소 발생속도 감소문제가 발생할 수 있음을 보이고 있다(Fig. 5).

Fig. 6은 응축수를 회수한 시스템에서 누적 수소발생량을 나타냈다. NaBH₄ 팩을 사용한 경우 수소 누적 선이 일정한 기울기로 180분까지 유지되어 수소 발생 속도가 일정하게 유지되었음을 알 수 있다. 그러나 응축수를 그대로 회수한 경우, 수소 누적선의 기울기가

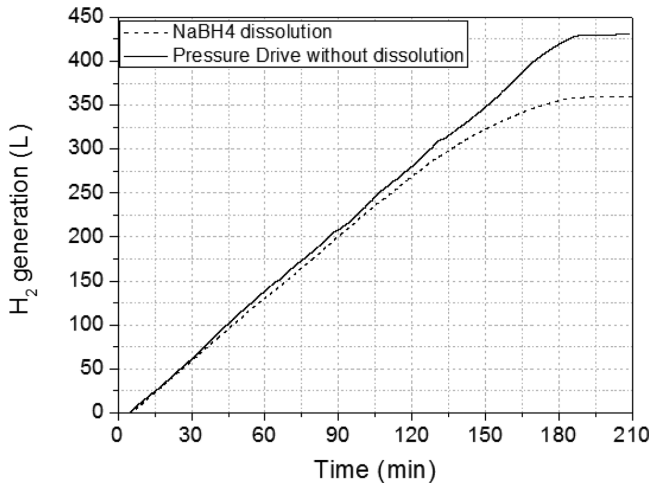


Fig. 6. Accumulation volume of hydrogen formed by NaBH₄ hydrolysis reaction after recovery of condensing water with dissolution of NaBH₄ powder and without dissolution of NaBH₄ powder.

서서히 감소해 즉 수소 발생 속도가 후반부에 감소해서 NaBH₄ 팩을 사용한 경우보다 누적 수소 발생량도 18% 작다. NaBH₄ 팩 무게를 감안하면 14%의 무게 감량 효과가 발생한 것이다. 14%의 무게 감량 효과를 NaBH₄ 농도 향상에 의해 달성하려면 약 4.0% 농도 증가가 있어야 한다. 즉 23% NaBH₄ 용액이 27% 용액이 되어야 하는데, NaBH₄ 농도가 23% 이상이 되면 부산물에서 물의 양이 감소해 점도가 높아지고, 이에 따라 부산물이 촉매 부착이 심해져 촉매 손실이 증가하고[9], 부산물 배출에 어려움이 발생한다. NaBH₄ 농도 향상에 의해 달성할 수 없는 연료 무게 감소를 응축수를 회수해서 NaBH₄ 분말을 용해시킨 방법으로 달성했다.

3-3. NaBH₄ 용액 공급 일시 정지 및 촉매 손실

초기 시동 및 연료전지 이상 시를 대비해 무인항공기에서 일반적으로 배터리를 연료전지와 연계해 시스템을 구성한다. 무인 항공기 구동 중에 연료전지 스택이 중지되고 배터리가 가동되는 경우, NaBH₄ 용액이 반응기에 공급되지 않아 NaBH₄ 반응이 정지되면서 반응물과 부산물이 촉매 층에서 굳어 다시 반응을 시작할 때 반응속도

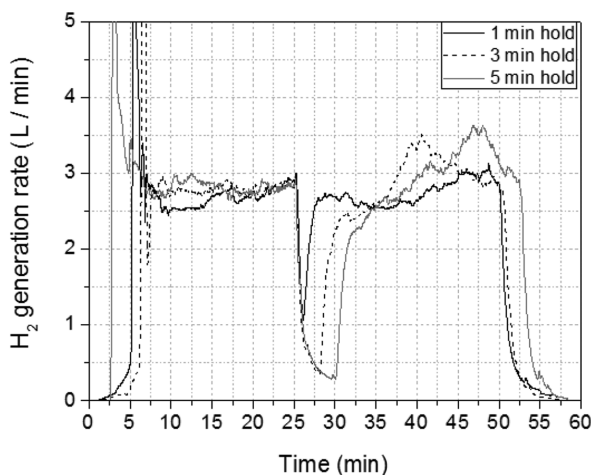


Fig. 7. Variation of hydrogen rate with hold of NaBH₄ solution supply into reactor for 1 min, 3 min and 5 min.

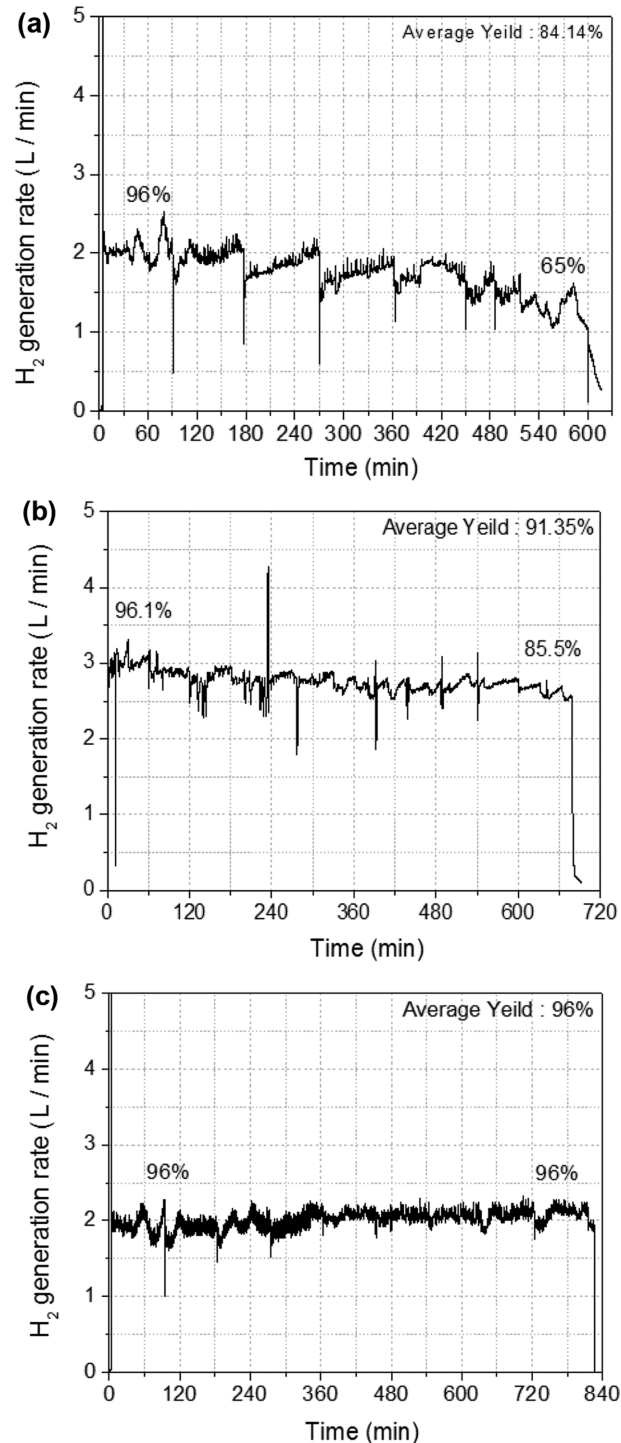


Fig. 8. Comparison of hydrogen rate and hydrogen yield for long time with unsupported catalyst of (a) 1.2 g, (b) 1.6 g, and (c) 2.0 g.

회복이 늦고 수율이 감소할 수 있다. 이를 확인하기 위해 NaBH₄ 용액 공급 정지시간에 따른 수소 발생 속도를 측정해서 Fig. 7에 보였다. 1분, 3분, 5분 정지 후 2.7 L/min 수소발생속도를 달성하는데 각각 2분, 7분, 7분이 소요됐고 수율은 변화가 없었다. 정지 시간 3분과 7분의 경우에는 수소발생속도가 회복되고 나서 수소가 3.0 L/min 이상 과잉 발생되었는데 공급된 NaBH₄ 용액이 반응하지 않고 있다가 촉매에 부착된 부산물이 탈착되면서 반응속도가 증가한 것이다.

Fig. 8에 비담지 촉매 무게에 따른 수소 발생 속도 변화와 수율 변화를 나타냈다. 촉매량이 감소할수록 수소발생속도도 감소하고 수율도 감소하였다. 촉매무게 1.2, 1.6, 2.0 g 모두 수소 초기 수율은 96%로 시작하였으나 2.0 g은 800분에도 96%를 유지하고, 1.2 g은 550분대에 65%, 1.6 g은 660분대에 85%를 수율을 보여 비담지 촉매에서 촉매 량이 수소 발생량 및 수율유지에 매우 중요함을 보이고 있다. 비담지 촉매이므로 입자가 작은 촉매가 펌 밖으로 부산물과 함께 유출되어 촉매 량 감소에 따른 수소발생량이 감소한 것이다. 그리고 수소 발생 중간에 부산물을 배출하였는데 촉매량이 작을수록 배부산물 배출 후 수소 발생 속도 회복이 늦음을 Fig. 8을 통해 볼 수 있다. 촉매량이 작을수록 부산물 배출시 함께 배출 되는 촉매의 손실에 따른 수소발생속도에 미치는 영향이 크기 때문으로 파악된다.

4. 결 론

무인항공기용 PEMFC 스택에 수소를 공급하는 NaBH₄ 가수 분해 반응기 시스템에 대해 실험한 결과를 다음과 같이 정리하였다.

(1) 대기압에서 2 L/min의 속도로 수소를 발생시켰을 때 수소수율은 94.3% 이었으나 반응기 압력을 0.4~0.5bar(게이지압)으로 제어하면서 수소를 발생시켰을 때 수율이 97.7%로 향상되었다.

(2) 70~75 °C의 수소가 2W 팬으로 공냉하는 스테인리스스틸 재질 주름관 80 cm를 통과하면서 온도가 20 °C까지 냉각되었다.

(3) 응축수를 그대로 회수한 경우 저장조의 NaBH₄ 농도 감소에 의해 수소 발생 속도가 후반부에 급속히 감소했으나 NaBH₄ 펌을 사용하면 수소발 생 속도를 일정하게 유지하면서 누적 수소 발생량을 18% 증가시켜 14%의 시스템 무게 감량 효과가 발생하였다.

(4) 반응기에 NaBH₄ 용액을 각각 1분, 3분간 공급하지 않다 다시 공급했을 때 정상 수소발생속도를 달성하는데 각각 2분, 7분이 소요됐고 수율은 변화가 없었다. 3분 이상 정지 했을 때는 정상 속도 회복 후에 수소가 과잉 발생하는 현상이 있었다.

(5) 비담지 촉매 2.0 g으로 10시간동안 약 2.0 L/min의 수소 발생 속도로 NaBH₄ 가수 분해 반응했을 때 수소 수율이 96% 였으나 촉매 1.2 g을 사용했을 때는 촉매 손실에 의해 수소 수율이 84%로 감소했다.

감 사

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(20133030030690).

References

1. Commercial Drones: Highways in the Sky, Unmanned Aerial Systems (UAS), Market Shares, Strategies, and Forecasts, Worldwide, 2015 to 2021, :http://wintergreenresearch.com/reports/Commercial UAS.html.
2. Bradley, T. H., Moffitt, B. A., Mavris, D. N. and Parekh, D. E., "Development and Experimental Characterization of a Fuel Cell Powered Aircraft," *J. Power Sources*, **171**, 793-801(2007).
3. Liu, B. H. and Li, Z. P., "A Review: Hydrogen Generation from Borohydride Hydrolysis Reaction," *J. Power Sources*, **187**, 527-534(2009).
4. Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A. and Filippi, M., "Studies on Catalytic Behavior of Co-Ni-B in Hydrogen Production By Hydrolysis of NaBH₄," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **298**, 1-6(2009).
5. Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., Jaiswal, R. and Korthari, D. C., "Stability, Durability, and Reusability Studies on Transition Metal-doped Co-B Alloy Catalysts for Hydrogen Production," *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 13379-13391(2011).
6. Fernandes, R., Patel, N. and Miotello, A., "Hydrogen Generation by Hydrolysis of Alkaline NaBH₄ Solution with Cr-promoted Co-B Amorphous Catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, **92**, 68-74(2009).
7. Fernandes, R., Patel, N. and Miotello, A., "Efficient Catalytic Properties of Co-Ni-P-B Catalyst Powders for Hydrogen Generation by Hydrolysis of Alkaline Solution of NaBH₄," *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 2893-2900(2009).
8. Moon, G. Y., Lee, S. S., Yang, G. R. and Song, K. H., "Effects of Organic Acid Catalysts on the Hydrogen Generation from NaBH₄," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(2), 474-479 (2010).
9. Demirci, U. B. and Garin, F., "Ru-based Bimetallic Alloys for Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate," *J. Alloys and Compounds*, **463**, 107-111(2008).
10. Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L. and Yi, B., "Hydrogen Generation Utilizing Alkaline Sodium Borohydride Solution and Supported Cobalt Catalyst," *J. Power Sources*, **164**, 544-548(2007).
11. Hwang, B. C., Cho, A. R., Sin, S. J., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "Durability of Co-P-B/Cu Catalyst for NaBH₄ Hydrolysis Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **20**(4), (2012).
12. Hwang, B. C., Jo, A. R., Sin, S. J., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "NaBH₄ Hydrolysis Reaction Using Co-P-B Catalyst Supported on FeCrAlloy," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 35-41 (2013).