

비담지 촉매를 이용한 NaBH_4 가수분해반응에서 부산물의 특성

이혜리 · 박대한 · 주 원 · 나일채* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전라남도 순천시 중앙로 255

*(주)CNL Energy
57922 전라남도 순천시 중앙로 255

(2016년 9월 3일 접수, 2016년 9월 22일 수정본 접수, 2016년 9월 27일 채택)

Characteristics of Byproduct After NaBH_4 Hydrolysis Reaction Using Unsupported Catalyst

Hye-Ri Lee, Dae-Han Park, Won Ju, Il-Chai Na* and Kwon-Pil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 255, Jungang-Ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

*CNL Energy Co, 255, Jungang-Ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

(Received 3 September 2016; Received in revised form 22 September 2016; accepted 27 September 2016)

요 약

무인항공기용 고분자전해질 연료전지의 수소발생용으로써 NaBH_4 는 많은 장점을 갖고 있다. 무인항공기용으로 사용하기 위해서는 NaBH_4 가수분해 반응 후 부산물의 무게와 부피가 작아야 한다. 그래서 본 연구에서는 비담지 촉매를 사용한 NaBH_4 가수분해 반응 후 부산물의 무게와 부피에 대해 연구하였다. 촉매 형태, NaBH_4 농도, NaOH 농도, 촉매팩 두께 등이 부산물의 무게와 부피에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 본 실험 조건에서 발생한 부산물은 대부분 NaB(OH)_4 였고, 거품이 발생하여 부피가 증가하였다. 안정화제인 NaOH 농도는 부산물의 무게와 부피에 별 영향을 주지 않았다. NaBH_4 농도가 증가하면 부산물 무게가 감소하였으나, NaBH_4 농도 23 wt%에서 최고 부피를 나타냈다. 소포제를 이용해 부산물의 부피를 감소시킬 수 있었다.

Abstract – Sodium borohydride, NaBH_4 , shows a number of advantages as hydrogen source for UAV PEMFC (Unmanned Aerial Vehicle Proton Exchange Membrane Fuel Cells). In order to use for UAV, the weight and volume of byproduct should be small after NaBH_4 hydrolysis reaction. Therefore, the weight and volume of byproduct were studied after NaBH_4 hydrolysis reaction using unsupported catalyst. The effect of catalyst type, concentration of NaBH_4 , concentration of NaOH and thickness of catalyst pack on the weight and volume of byproduct were studied. Most of byproduct was NaB(OH)_4 and superficial volume of byproduct increased due to foam evolved from byproduct. The weight and volume of byproduct were not affected by concentration of NaOH used stabilizer. The weight of byproduct decreased as concentration of NaBH_4 solution increased, but maximum volume of byproduct obtained at 23 wt% of NaBH_4 . Suitable defoaming agent reduced the volume of byproduct.

Key words: Sodium Borohydride, Byproduct, Unsupported Catalyst, Volume, Foam, Proton Exchange Fuel Cell

1. 서 론

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 적합함에 연료인 수소를 저장·공급할 수 있는 방법이 어려운 점이 문제다[1]. 수소 저장·공급에는 많은 방법

이 있지만 이들 중에서 붕소수소화물과 같은 화학적 수소화물이 여러 측면에서 제일 적합한 방법이라 할 수 있다.

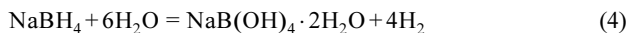
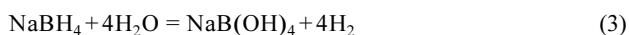
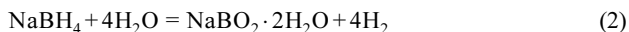
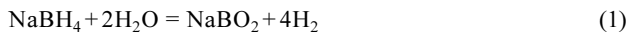
화학적 수소화물은 안전성, 비가연성, 비독성, 높은 수소저장용량 뿐만 아니라, 반응 생성물이 PEMFC에 영향을 주지 않아야 하는 등 많은 조건들이 고려된다. 이처럼 무인항공기용 연료전지의 수소 공급원으로서 까다로운 조건들을 만족하는 화학적 수소화물로서 NaBH_4 가 현재로서는 제일 적합해 무인기에 많이 적용하고 있다[2]. NaBH_4 는 (1)식과 같은 반응을 할 때 10.8 wt%의 높은 수소저장용량을 가지며 반응생성물인 borax는 친환경적이고, 반응물로 재생산 가능하다. NaBH_4 의 가수분해 반응속도가 느리기 때문에 촉매를 사용해 수소발생속도를 향상시키며 NaBH_4 저장 중 안정성을 위해

†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.

NaOH와 같은 알칼리를 첨가한다[3-8]. NaBH_4 가수분해 반응은 조건에 따라 아래 반응식들과 같이 NaBO_2 , NaB(OH)_4 , $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등 다양한 부산물을 생성한다[9]. 반응에 따라 수소저장용량이 달라질 뿐만 아니라 부산물의 무게와 겉보기 부피도 변한다.



무인항공기용 수소발생장치는 가볍고 부피가 작아야 한다. 수소발생장치의 무게와 부피는 반응물인 NaBH_4 수용액과 부산물인 NaBO_2 등의 무게와 부피를 모두 포함시킨다. 이들의 무게와 부피가 장시간 비행하는 시스템의 무게와 부피의 대부분을 차지하므로 이들 반응물과 부산물의 무게와 부피를 감소시키는 것이 매우 중요하다. 반응물과 부산물의 무게 감소는 NaBH_4 농도를 높이면 되는데[10,11], 수용액 중 NaBH_4 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 높아지는 문제점이 있어[12-14], 최적의 NaBH_4 농도를 찾아야 한다. 부산물의 부피는 부산물에서 발생하는 거품 때문에 NaBH_4 의 농도에 따라 일정하게 변하지는 않는다. 본 연구에서는 무인항공기용 수소발생장치의 무게와 부피를 최소화하기 위해 비답지 촉매를 이용한 연속반응기 시스템에서 부산물의 무게와 부피를 감소시키는 최적의 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

비답지 Co-P-B 촉매는 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Yakuri pure chemical co.)과 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei chemical Co.)를 이용하여 Co와 P의 몰 비가 1:1인 Co-P 수용액을 만들고, Co-P와 비교하여 NaBH_4 (Daejung chemicals & metals co.) 수용액 내의 B의 몰 비가 각각 1:2, 1:3, 1:5가 되게 제조한 뒤, Co-P 수용액에 NaBH_4 수용액을 천천히 가하면서 3시간 이상 교반하였다. 이후 약 1시간의 정치를 통해 층이 형성되면 상등액을 버리고, 침전층을 고온의 증류수로 세척하고 진공 여과한 다음 상온 건조하여 제조하였다.

비답지 Co-B 촉매는 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 내의 Co와 NaBH_4 내의 B의 몰 비가 1:1.1이 되게 각각 수용액을 제조하고, 뷰렛을 이용하여 NaBH_4 수용액을 서서히 CoCl_2 수용액에 가하면서 교반하였다. 이후 제조과정은 Co-P-B 촉매 제조와 동일하게 진행하였다.

2-2. 실험 장치

연속 반응기 및 부산물 회수 시스템은 Fig. 1과 같이 구성하였다. 펌프(Longerpump, BT100-1L)를 이용하여 반응 용액 저장 용기로부터 반응기에 용액을 주입하는 속도를 제어하였다. 이때의 수소 발생 속도는 2 L/min 정도로 유지시켰다.

촉매의 종류 및 제조 비율별 실험은 Co-B와 Co-P:B가 각각 1:2,

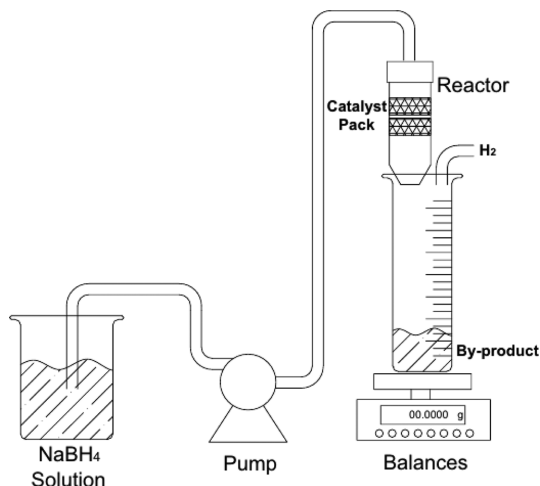


Fig. 1. Schematic diagram of continuous NaBH_4 hydrolysis reaction system.

1:3, 1:5인 촉매를 1.2 g씩 담은 두께가 2 mm인 섬유 팩 2개를 이용하였다. 이 때 반응 용액(23 wt% NaBH_4 , 0.5 wt% NaOH 수용액)을 펌프를 이용해 3.58 ml/min (3.9 Pump RPM)의 유속으로 반응기에 주입하여 수소 발생을 시켰으며, 반응 부산물은 저울 위에 위치한 매스실린더로 회수하였다. 부산물의 무게와 부피는 5~10분 간격으로 측정하였다.

반응 용액의 NaBH_4 농도에 따른 실험에서는 Co-P:B가 1:5인 촉매를 1.2 g씩 담은 두께가 2 mm인 섬유 봉투 2개를 이용하였다. 이 때 반응 용액의 농도는 15, 20, 23, 25 wt% NaBH_4 수용액을 펌프를 이용하여 각각 5.48, 4.11, 3.58, 3.31 ml/min (5.9, 4.5, 3.9, 3.6 Pump RPM)의 속도로 반응기에 주입해 가수분해하였으며, 이후 실험방법은 촉매의 종류 및 제조 비율별 실험과 동일하다.

촉매 팩의 두께에 따른 실험에서는 Co-P:B가 1:5인 촉매를 1.2 g씩 담은 두께가 1, 2, 3 mm인 섬유 봉투 2개를 이용하였다. 이후 실험방법은 촉매의 종류 및 제조 비율별 실험과 같다.

2-3. 부산물 분석

부산물의 무게 및 부피는 Fig. 1과 같은 장치 구성을 이용하여 5~10분 간격으로 누적 측정하였다.

회수된 부산물은 100 °C 오븐에서 하루 정도 건조를 시켰으며, 건조된 부산물을 분쇄하여 샘플링 하였다. 샘플링한 부산물은 XRD (PANalytical B. V., X'Pert Pro MPD)분석을 통해 부산물의 형태를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 종류에 따른 부산물 비교

촉매의 종류에 따라 부산물의 무게를 Fig. 2(a)에 나타냈는데, 부산물의 무게는 촉매의 종류 및 제조 비율에 영향을 받지 않음을 확인할 수 있다. 부산물의 겉보기 부피는 Co-B 촉매가 가장 높게 나타났다. Co-P-B 촉매의 경우 몰비가 1:3과 1:5인 촉매가 초기에 반응속도가 높아 체적이 크게 나타났으나[15], 20분 이후에는 부산물의 거품이 점차 줄어들어 1:2촉매와 비슷한 수준의 부피를 나타냈다(Fig. 2(b)). 이 때 Co-B 촉매의 부산물의 부피가 가장 높은 것은 초

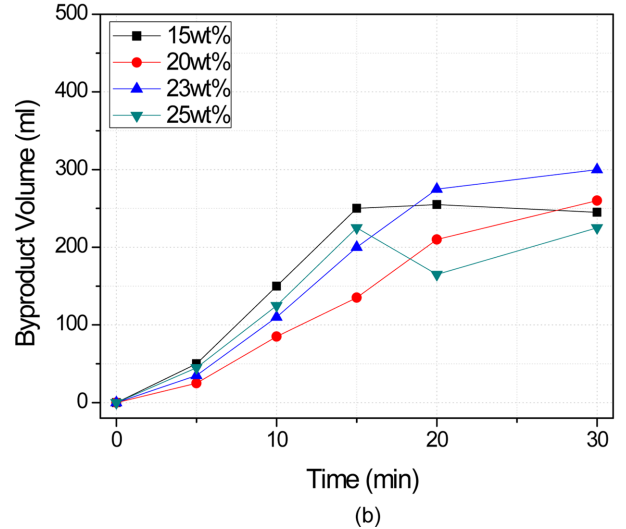
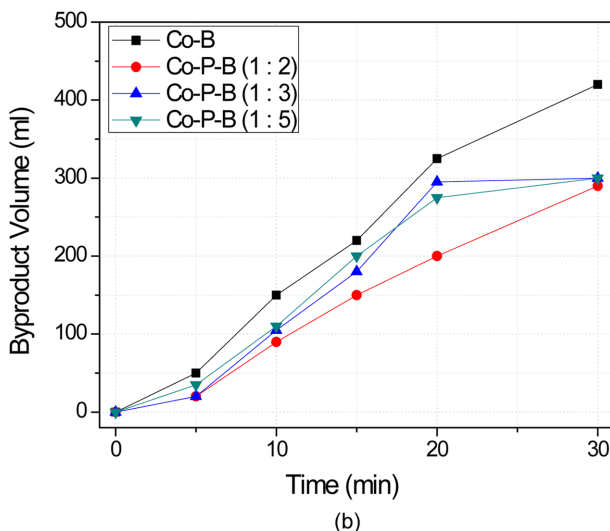
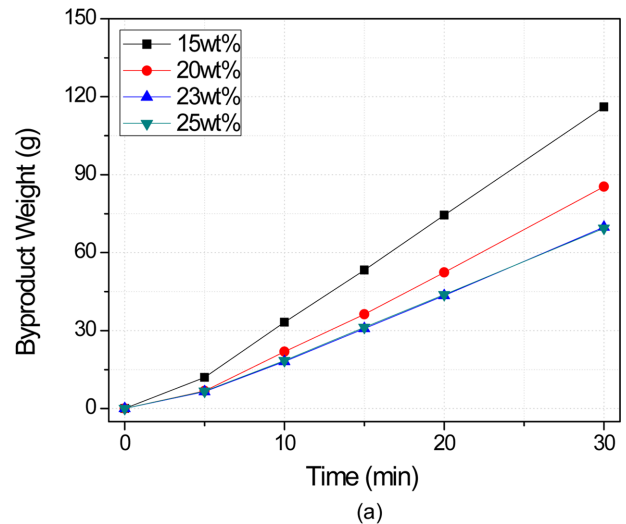
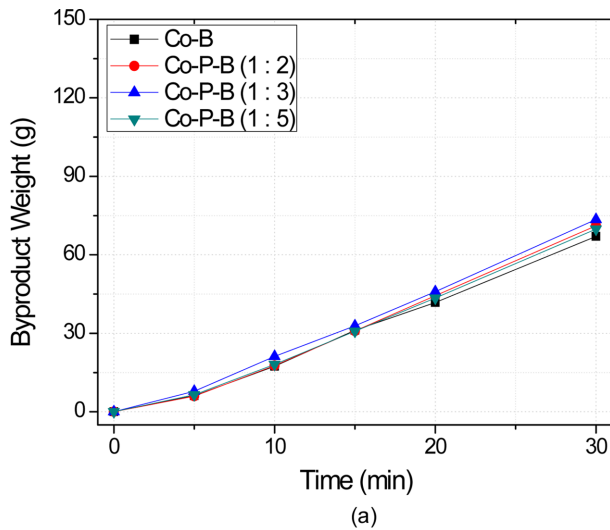


Fig. 2. Effect of unsupported catalyst type on (a)the weight and (b) volume of byproduct after reaction with 23 wt% NaBH_4 .

Fig. 3. Effect of NaBH_4 concentration on (a)the weight and (b) volume of byproduct after reaction with unsupported Co-P-B catalyst (Co-P:B=1:5).

기에 수소 발생 속도가 빨라[15] 부산물의 점성이 높고, 회수된 부산물 내에서 반응하지 못한 NaBH_4 에 의해 수소가 발생되어 거품이 생성되게 되는데, 이 때 생성된 거품이 점성이 높은 부산물에 의해 쉽게 가라앉지 않아 걸보기 부피가 가장 크게 측정된 것으로 보인다.

3-2. 반응 용액의 농도 영향

반응 용액의 농도에 따른 부산물의 무게 및 걸보기 부피 비교 그래프를 Fig. 3에 나타냈다. 부산물의 무게는 NaBH_4 농도가 증가할 때 15~23 wt%까지는 감소하다 23 wt%와 25 wt%는 거의 비슷했다. 용액의 농도가 낮을수록 용액 자체의 수분 함유량이 높기 때문에 부산물도 수분 함유량이 높아진다. 그 결과 부산물의 무게가 15~23 wt%까지는 같은 경향을 나타냈다. 그러나 25 wt%에서는 그러한 경향을 보이지 않았다. 이는 용액의 농도가 높아질수록 부산물의 수분 함유량이 줄어들기 때문에 점성도 높아지는데 고농도인 25 wt%에서 생성된 부산물이 촉매와 함께 굳어져 반응할 수 있는 면적이 줄어들고, 이에 따라 반응하지 못한 NaBH_4 의 양이 증가해서 나타난 현상으로 보인다[15].

부산물의 초기 걸보기 부피는 15 wt%에서 가장 높았으나, 20분

이후부터는 23 wt%가 가장 높았다. 25 wt%는 15분 이후에 급격히 감소함을 보였는데, 이는 점성이 높은 부산물이 생성되어 부피가 점점 증가하다 촉매가 부산물로 인해 굳어져 활성을 잃은 뒤 반응이 느려져 점성이 거의 없는 액상의 부산물이 생성되어 거품이 거의 생성되지 않았기 때문이다.

반응 용액의 NaOH 농도에 따른 부산물의 무게 및 걸보기 부피 비교 그래프를 Fig. 4에 나타냈다. 부산물의 무게는 NaOH의 농도가 증가함에 따라 미미한 증가추세를 보였다(Fig. 4(a)). NaOH는 보관 중 촉매 없이 발생하는 가수분해를 방지하기 위한 안정화제인데[12], 부산물에서 거품 발생에는 NaOH가 별 영향을 주지 않아서 Fig. 4(b)에 부산물의 부피가 NaOH농도에 영향을 거의 받지 않음을 볼 수 있다.

용액의 농도가 20 wt% 이상이었을 때의 부산물을 건조한 후 XRD분석한 결과를 Fig. 5에 나타냈는데, 대부분 NaB(OH)_4 임을 보이고 있다. 구리 담지 촉매 Co-P, Co-B, Co-P-B로 가수분해 후 부산물을 분석했을 때는 NaBO_2 , NaB(OH)_4 , $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaB(OH)}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 수화물 등 촉매에 따라 다양한 부산물을 생성했는데[9], 본 연구의 비담지 촉매에서는 부산물로 NaB(OH)_4 만 나타났다. 부산물 구조는 담지체의 영향이 크다고 보는데, NaBH_4 가수분해 후 부산물의

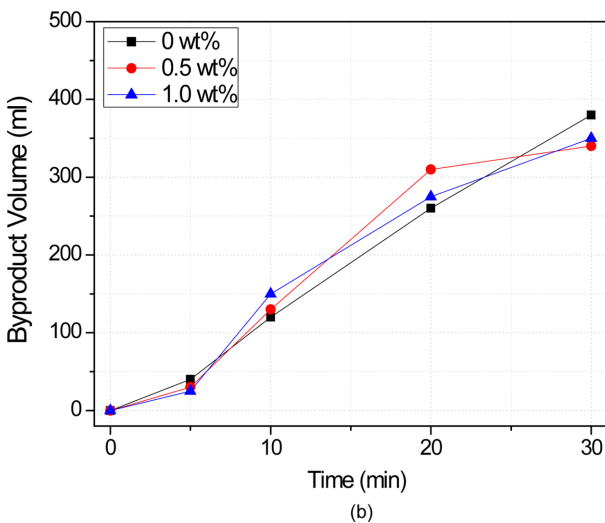
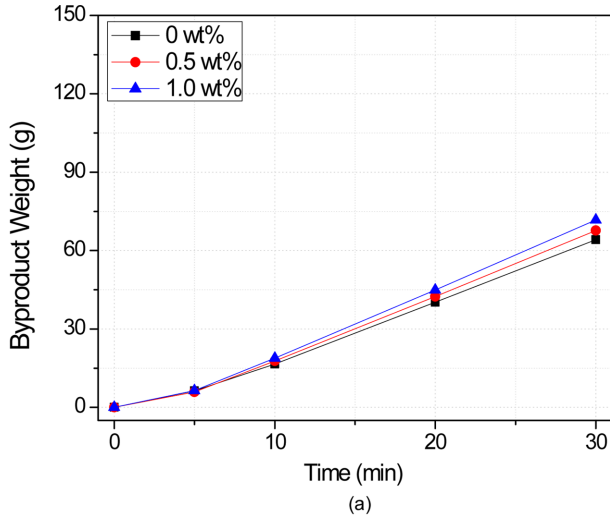


Fig. 4. Effect of NaOH concentration on (a) the weight and (b) volume of byproduct after reaction with unsupported Co-P-B catalyst (Co-P:B=1:5), 23 wt% NaBH_4 .

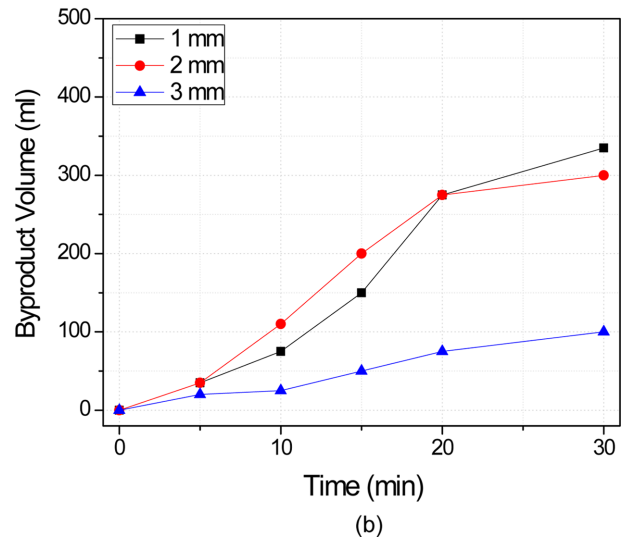
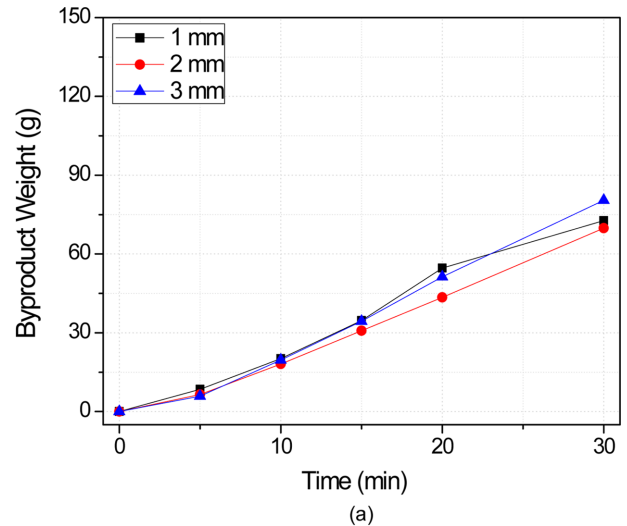


Fig. 6. Effect of pack thickness d on (a) the weight and (b) volume of byproduct after reaction with unsupported Co-P-B catalyst (Co-P:B=1:5), 23 wt% NaBH_4 .

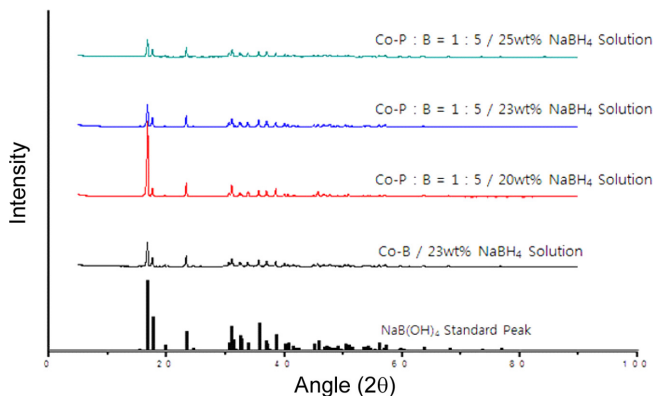


Fig. 5. XRD of byproduct after reaction with unsupported Co-P-B and Co-B catalyst.

구조에 대해서는 아직 연구가 부족하므로 Ni, FeCrAlloy 등 담지체를 변화시키며 담지체의 영향에 대해서 추가 연구가 필요하다. NaBH_4 농도가 증가함에 따라 수분의 함량이 감소해 NaB(OH)_4 의 피크의 크기가 전체적으로 감소함을 확인할 수 있었다.

3-3. 촉매 팩 두께의 영향

촉매 팩의 두께에 따른 부산물의 무게 및 겉보기 부피 비교 그래프를 Fig. 6에 나타냈다. 부산물의 무게는 초기에 1 mm 두께의 촉매 팩에서, 20분 이후에는 3 mm 두께의 촉매 팩에서 가장 높았다. 초기에는 팩의 두께가 얇을수록 촉매 유실이 많아 일어난 현상으로 보이고, 20분 이후에는 팩 두께가 두꺼울수록 반응 용액이 내부까지 들어가기 어려워 반응하지 못한 NaBH_4 의 양이 많아 일어난 현상으로 판단된다. 부피 비교 실험에서는 반응성이 좋았던 1, 2 mm 팩에서는 비슷한 부피를 나타냈으나, 3 mm 팩에서는 부산물이 반투명하고 점성이 거의 없는 액상상태로 유지되어 부피가 가장 작음을 보였다. 이는 팩의 두께가 두꺼워 반응 용액이 내부까지 들어가기 어려워져 반응이 잘 일어나지 않아 일어난 현상으로 보인다.

3-4. 소포제에 의한 부피 감소

부산물에서 발생하는 거품 때문에 부피가 증가하는 것이 문제여서 이를 해결하기 위해 거품 발생을 방지하는 소포제를 적용해 보기로 했다. 소포제의 종류에 따른 부산물의 무게는 소포제가 가수

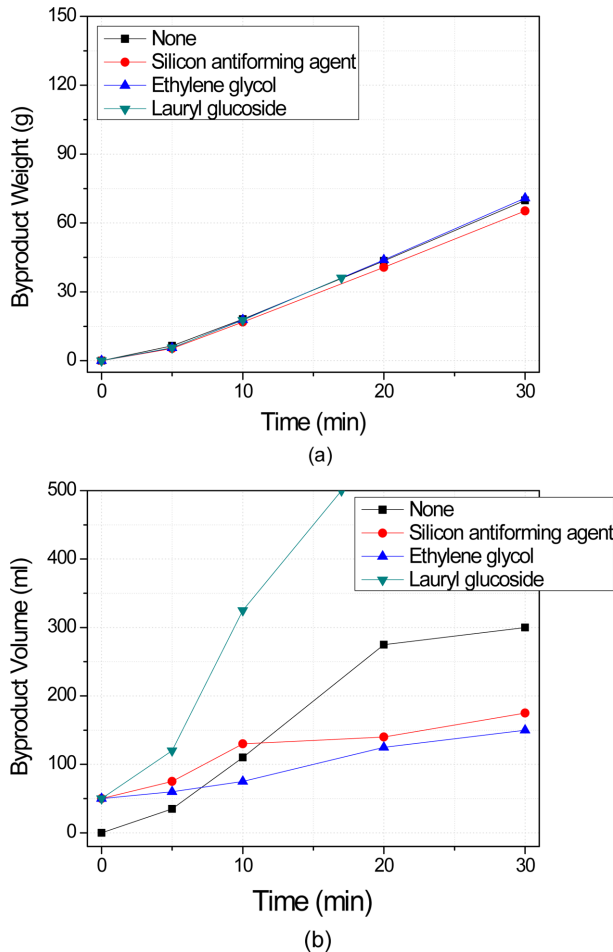


Fig. 7. Comparison of antifoaming effect by (a) weight change (b) volume change of byproduct after reaction with unsupported Co-P-B catalyst (Co-P:B=1:5), 23 wt% NaBH_4 .

분해 반응에 영향을 주지 않아 수소 발생량이 동일하기 때문에 큰 차이를 보이지 않았다(Fig. 7(a)). 부산물의 겔보기 부피는 소포제 종류에 따라 큰 차이를 보였다. 겔보기 부피 감소에 제일 큰 효과를 보인 것은 에틸렌글리콜이었고(Fig. 7(b)), 실리콘 소포제도 부산물 부피를 감소시켰다. 소포제 역할을 한다고 알려진 비이온계 계면활성제 중 하나인 라우릴글루코사이드는 오히려 부산물의 부피를 증가시켰다. 소포작용은 생성된 거품을 제거하는 파포작용, 거품 생성 자체를 막는 억포작용으로 나눌 수 있다. 이 실험에서 사용된 에틸렌글리콜과 실리콘소포제는 억포작용을 하고, 라우릴글루코사이드는 파포작용을 한다. 억포형 소포제를 사용해 부산물 내에서 거품자체를 발생하지 못하게 하는 것이 부산물의 겔보기 부피를 감소시키는 데 효과가 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 실험 범위에서 발생한 부산물을 XRD를 이용하여 분석한 결과 부산물의 주요 성분이 $\text{NaB}(\text{OH})_4$ 로 구성됨을 확인하였다.

촉매의 종류 별 부산물 비교 실험에서는 촉매에 따른 부산물의 무게는 큰 차이를 보이지 않았으나, 부피는 Co-B가 Co-P-B 촉매에 비해 전체적으로 부산물 부피가 컸다. 비율별 Co-P-B 촉매에 대해

서는 Co-P:B=1:3과 1:5 촉매의 부산물 부피가 초기에는 물비가 1:2인 촉매보다 조금 컸으나, 20분 이후에는 전체적으로 비슷한 수준을 보였다.

반응 용액의 NaBH_4 농도에 따른 부산물 비교 실험 결과 15~23 wt% 범위에서는 농도가 증가할수록 용액 자체의 수분함량이 감소하기 때문에 부산물의 수분함량 또한 증가해 부산물의 무게도 증가함을 보였다. 초기 부산물 부피는 15 wt%일 때, 20분 이후에는 23 wt%가 가장 높았다. 반응 용액의 NaOH 농도에 따른 부산물 실험 결과 NaOH의 농도가 부산물의 무게와 부피에 별 영향을 주지 않았다.

촉매팩 두께에 따른 부산물의 겔보기 부피는 1 mm와 2 mm 두께에서는 큰 차이를 나타내지 않았으나, 반응성이 낮은 3 mm 두께 팩에서 가장 적은 것을 확인하였다.

부산물 거품감소를 위한 소포제 이용 실험결과 억포작용을 하는 실리콘 소포제와 에틸렌글리콜이 부산물 부피를 약 절반으로 감소시키는 효과가 있었다.

감 사

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (20133030030690).

References

- 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).
- Liu, B. H. and Li, Z. P., "A Review: Hydrogen Generation from Borohydride Hydrolysis Reaction," *J. Power Sources*, **187**, 527-534(2009).
- Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A. and Filippi, M., "Studies on Catalytic Behavior of Co-Ni-B in Hydrogen Production by Hydrolysis of NaBH_4 ," *Journal of Molecular Catalysis A: chemical*, **298**, 1-6(2009).
- 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).
- Fernandes, R., Patel, N. and Miotello, A., "Hydrogen Generation by Hydrolysis of Alkaline NaBH_4 Solution with Cr-promoted Co-B Amorphous Catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, **92**, 68-74(2009).
- 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 NaBH_4 ," *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 2893-2900(2009).
- Moon, G. Y., Lee, S. S., Yang, G. R. and Song, K. H., "Effects of Organic Acid Catalysts on the Hydrogen Generation from NaBH_4 ," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(2), 474-479(2010).
- 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).
- Hwang, B. C., Jo, J. Y., Sin, S. J., Choi, D. K., Nam, S. W. and

- Park, K. P., "Study on the Hydrogen Yield of NaBH_4 Hydrolysis Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(5), 516-520(2011).
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. Gilson, P., Monteleone, G. and Prosini, P. P., "Hydrogen Production from Solid Sodium Borohydride," *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 929-937(2009).
12. Sim, W. J., Jo, J. Y., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "Study on the Stability of NaBH_4 Solution During Storage Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(3), 322-326(2010).
13. 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 NaBH_4 Hydrolysis Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 627-631(2012).
14. Hwang, B. C., Jo, A. R., Sin, S. J., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., " NaBH_4 Hydrolysis Reaction Using Co-P-B Catalyst Supported on FeCrAlloy," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 35-41(2013).
15. Lee, H. R., Na, I. C. and Park, K. P., "Characteristics of Hydrolysis Reaction Using Unsupported Catalyst at High Concentration of NaBH_4 Solutions," *Korean Chem. Eng. Res.*, in print.