

바닷물을 이용한 NaBH_4 가수분해에 의한 수소발생

이대웅 · 오소형 · 김준성 · 김동호 · 박권필[†]

순천대학교 화학공학과
57922 전라남도 순천시 중앙로 235
(2019년 7월 8일 접수, 2019년 8월 13일 수정본 접수, 2019년 8월 21일 채택)

Generation of Hydrogen from Hydrolysis Reaction of NaBH_4 Using Sea Water

Daewoong Lee, Sohyeong Oh, Junseong Kim, Dongho Kim and Kwon-Pil Park[†]

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 235, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea
(Received 8 July 2019; Received in revised form 13 August 2019; accepted 21 August 2019)

요 약

이동용 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 수소발생원으로써 NaBH_4 는 많은 장점을 갖고 있다. 해상용으로 PEMFC가 사용될 때 해수를 이용해 NaBH_4 를 가수분해 하면 경제적이다. 그래서 본 연구에서는 NaBH_4 가수분해 과정에 증류수 대신 해수를 이용해 수소를 발생시켰다. 활성탄 담지 Co-B/C 촉매를 사용해 NaBH_4 가수분해 특성에 대해 연구하였다. 해수 사용시 NaBH_4 농도와 NaOH농도가 증가하면서 수소수율이 감소하였다. 높은 NaBH_4 와 NaOH농도에서 촉매 표면에 부산물이 부착되어 증류수에 비해 수소수율이 감소했다. NaBH_4 가수분해 활성화에너지는 증류수와 해수 각각 59.3, 74.4 kJ/mol로 해수에서 수소발생속도를 증류수와 같이 높이려면 반응온도를 80 °C 이상 상승시켜야 함을 보였다.

Abstract – Sodium borohydride, NaBH_4 , has many advantages as hydrogen source for portable proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). When PEMFC is used for marine use, NaBH_4 hydrolysis using seawater is economical. Therefore, in this study, hydrogen was generated by using seawater instead of distilled water in the process of hydrolysis of NaBH_4 . Properties of NaBH_4 hydrolysis reaction using activated carbon supported Co-B/C catalyst were studied. The yield of hydrogen decreased as NaBH_4 concentration and NaOH concentration were increased during NaBH_4 hydrolysis using sea water. At higher concentrations of NaBH_4 and NaOH, byproducts adhered to the surface of the catalyst after hydrolysis reaction using sea water, reduced hydrogen yield compared to distilled water. The activation energy of NaBH_4 hydrolysis is 59.3, 74.4 kJ/mol for distilled water and sea water, respectively. In order to increase the hydrogen generation rate in seawater as high as distilled water, the reaction temperature has to be increased by 80 °C or more.

Key words: Sodium borohydride, Hydrolysis, Sea water, Co-B/C catalyst, Hydrogen yield, 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[2,3]. 수소 저장·공급에는 많은 방법이

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

NaBH_4 는 10.8 wt%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 NaOH를 첨가한다[4,5].

촉매의 비표면적을 넓히고 연속 흐름반응기에서 수소를 발생시키기 위해서 촉매를 TiO_2 [6], Ni [7], Zirconia [8], Silica [9], FeCrAlloy [10] 등 다양한 담지체에 담지시켜 일반적으로 사용하고 있다. 그러나 촉매를 지지체에 담지 시키는 과정에서 손실이 많고 시간이 많이 소요되므로 비담지 촉매분말을 제조해 팩에 고정시킨 연구도 있었다[11]. 연속 흐름 반응기에서 비담지 촉매 팩의 문제는 촉매 팩의 기공을 통과해 나가는 촉매분말 때문에 촉매 손실률이 높은 문제점이 있다[12]. 그래서 본 연구에서는 이런 문제점을 개선하기 위

[†]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.

해 저가이면서 담지율이 높은 활성탄에 Co-B촉매를 담지해 촉매 팩에 고정시킨 Co-B/C 촉매팩을 사용하였다.

무인 항공기뿐만 아니라 잠수함, 소형 무인선박, 부표 등에 사용되는 연료전지의 수소공급원으로 NaBH_4 가수분해 방법이 사용될 수 있다. NaBH_4 가수분해 반응은 분말 NaBH_4 를 물에 용해시킨 수용액을 촉매반응기에 공급함으로써 진행된다. 지금까지 증류수로 NaBH_4 수용액을 만들어 사용했는데, 해상용 기기들에는 해수를 이용하면 연료전지실용화에 유리하여 본 연구를 수행하게 되었다. Co-B/C촉매를 팩에 넣어 반응시키면서 NaBH_4 가수분해 반응에 해수를 이용할 수 있는 조건을 찾았다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

활성탄담지 Co-B/C 촉매는 활성탄(Aldrich)을 NaBH_4 (Aldrich)와 혼합해 에탄올과 물에 용해시킨 수용액과 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) 수용액을 몰비 3:1로 제조하였다. 물과 에탄올 용매는 물:에탄올 비를 2:2로 혼합해 실험하였다. 활성탄+ NaBH_4 수용액을 서서히 CoCl_2 수용액에 가하면서 교반하였다. 활성탄+ NaBH_4 수용액을 모두 가한 후 약 10분간 더 교반하고 정지하였다. 약 30분간 정지하여 층이 형성되면 층분리하고, 침전층을 진공여과하여 증류수로 세척하고 분쇄한 다음 상온 건조하였다.

2-2. NaBH_4 가수분해 반응

해수는 전남 순천시 별량면 학산리 화포해변에서 채취했다. 해수의 염도는 2.9‰였고 여과포로 여과하여 사용했다. NaBH_4 농도 10~20 wt%, NaOH 1.0 wt% 수용액을 제조해서 Co-B/C촉매 20 mg이 담긴 섬유 팩과 회분식 반응기에서 접촉시켜 가수분해 반응을 진행하였다. 반응기의 온도가 일정하게 유지되게 열교환시키며 MFM (mass flow meter, CNL Energy)으로 수소 발생량을 측정하였다. MFM으로 수분이 유입되지 않게 하기 위해 반응기 유출 가스를 -5°C 의 냉각기를 통과한 후 MFM으로 유입되게 하였다.

2-3. 분석

NaBH_4 가수분해 반응 전 후 촉매 표면의 형태 및 성분을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-3500N)을 이용해 분석하였으며 Beam 전위는 10 kV였다.

촉매 표면에 부착된 부산물의 함량을 측정하기 위해 반응전후 촉매 시료를 질산에 용해시킨 시료를 유도결합플라즈마 질량분석기

(Inductively Coupled Plasma Spectrometer, Perkin Elmer, D-Time, 3300DC)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매팩 두께의 영향

촉매팩의 두께를 조절해서 해수이용 NaBH_4 가수분해 수율을 향상시키고자 촉매팩 두께에 따라서 수소발생량을 실험한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. NaBH_4 20.0 wt%, NaOH 1.0 wt%, 60°C 에서 실험하였다. 팩소재로 사용한 거즈를 0.8, 1.6, 3.2 mm 두께로 했을 때 팩두께가 두꺼워지면서 수소발생량이 증류수에 비해 감소하고 있다. 두께 0.8 mm나 1.6 mm 초기에는 증류수와 비슷하나 7~10분 이후 수소발생속도가 감소하는데, 이것은 NaBH_4 가수분해 반응 후 부산물이 생성되어 두꺼운 팩의 경우 반응물의 유입과 부산물의 유출이 어렵기 때문이다. 수소 발생량 면에서는 촉매팩이 얇은 0.8 mm 두께가 좋으나, 너무 얇으면 촉매의 유실이 많은 문제점이 있어 1.6 mm 두께로 실험하는 것이 최적조건이라고 할 수 있으므로 이후 실험에서는 1.6 mm 두께 촉매팩을 사용했다.

3-2. 농도의 영향

Co-B/C 촉매를 이용해 NaBH_4 가수분해과정에서 NaBH_4 농도에 따른 누적 수소발생량을 Fig. 2에 나타냈다. NaBH_4 수용액 부피가 동일 조건 실험에서 농도가 높을수록 NaBH_4 무게가 증가해 수소발생량이 증가함을 볼 수 있다. 수소를 시간으로 나눈 기율기 즉 반응속도는 바닷물 NaBH_4 수용액이 증류수 NaBH_4 수용액보다 작다. 이것은 해수중의 Na, K, Mg 등의 이온들이 Co-B/C 촉매에 작용해 수소발생속도를 감소시키는 것으로 판단된다.

NaBH_4 1몰이 2몰 물과 반응해 4몰의 수소와 1몰의 NaBO_2 를 생성한다고 했을 때, NaBH_4 가수분해 반응의 수율을 NaBH_4 농도에 따라 산출한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 해수를 이용한 NaBH_4 수용액은 NaBH_4 농도가 증가하면서 수소수율이 감소해서 92% 이하까지 내려갔다. 이와 같은 결과는 반응물인 NaBH_4 가 반응에 참여하지 못하고 잔류했다는 것인데, 부산물인 NaBO_2 농도가 증가해서 높은 점도 때문에 반응물과 촉매의 접촉이 어려워졌기 때문이라 본다[13].

해수 수용액에서 NaBH_4 농도가 15 wt%일 때 안정화제로 사용하는 NaOH농도에 따른 수소발생량과 수율을 Fig. 4에 나타냈다. NaOH를 첨가하지 않으면 NaBH_4 가 촉매에 접촉하기 전부터 수소를 발생해서 손실이 되므로 NaOH첨가가 필요하다. NaOH 0.5~1.0 wt%에서는 손실에 의해서 최종 수소부피가 낮은 경향을 나타내고,

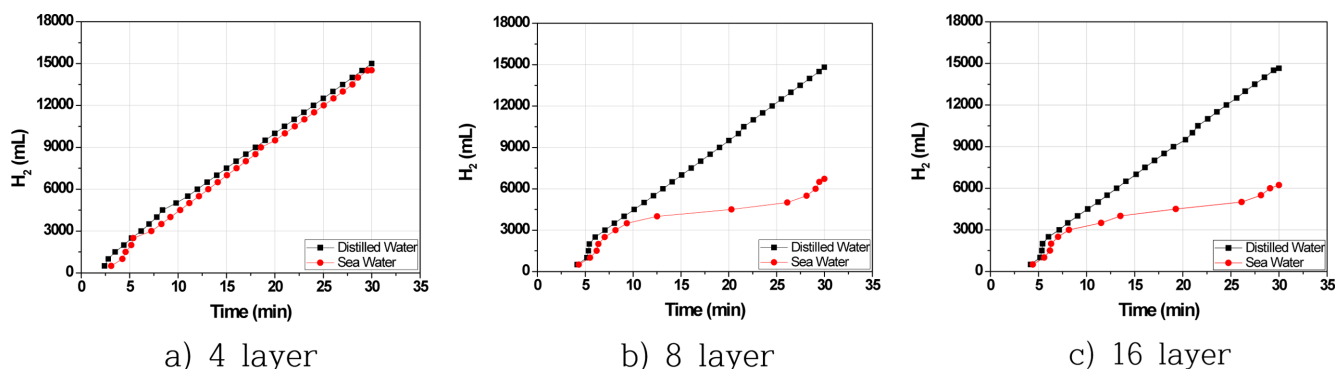


Fig. 1. Effect of pack thickness on the hydrogen evolution during NaBH_4 hydrolysis reaction with sea water.

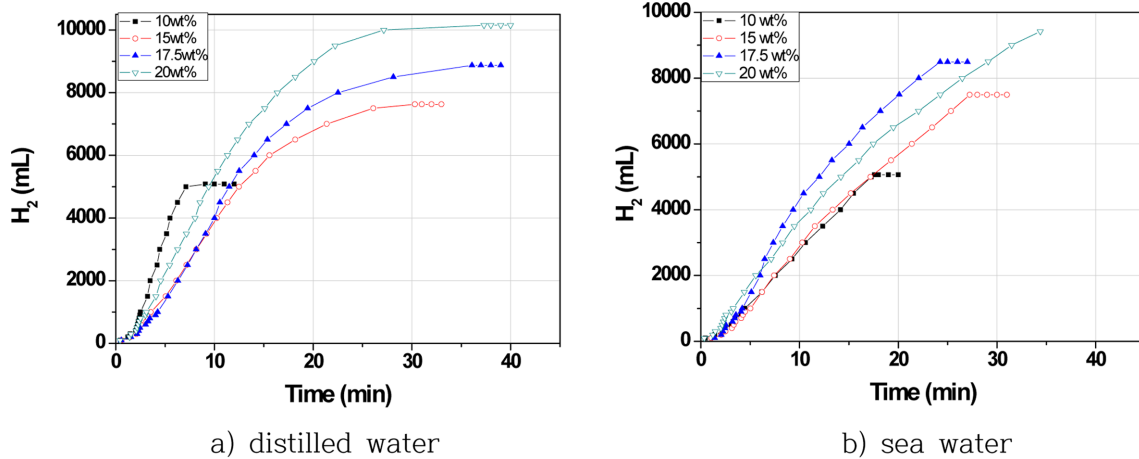


Fig. 2. Change of hydrogen evolution volume according to $NaBH_4$ concentration with a) distilled water b) sea water.

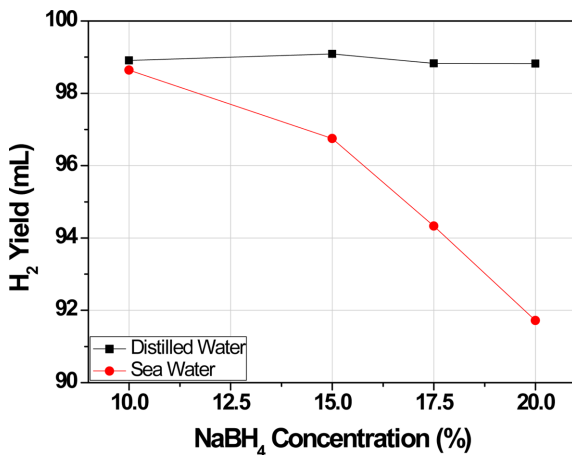


Fig. 3. Comparison of hydrogen yields after $NaBH_4$ hydrolysis reaction with distilled water and sea water.

2.0%에서 최종 수소부피가 최고를 보인 후 감소하는 경향을 보이고 있다[Fig. 4(b)]. NaOH가 과잉 첨가되면 부산물의 점성을 증가시켜 반응물과 촉매의 접촉을 방해하는 것은 $NaBH_4$ 농도 영향과 비슷하다고 할 수 있다[13].

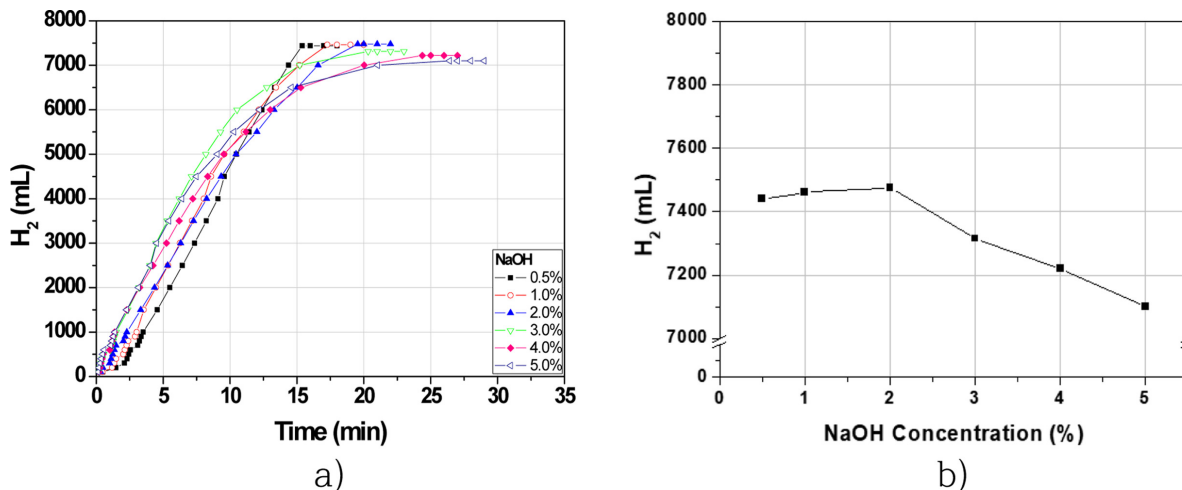


Fig. 4. Change of hydrogen evolution volume and hydrogen yields according to NaOH concentration with sea water.

3-3. 온도의 영향

$NaBH_4$ 농도가 20 wt%일 때 온도에 따른 수소발생량을 Fig. 5에 나타냈는데 온도가 상승하면서 수소발생속도가 증가하였고, 증류수보다 해수에서 수소발생속도가 감소한 것을 볼 수 있다. 활성화 에너지를 구하기 위해 Fig. 6에 아레니우스 그래프를 나타냈다. 바닷물의 활성화 에너지가 74.4 kJ/mol로 59.3 kJ/mol인 증류수보다 높다. 이것은 온도가 상승하면서 반응속도가 증가하는 속도가 바닷물이 증류수보다 높다는 것인데, 낮은 온도에서 해수 중 이온들 때문에 반응속도가 증류수에 비해 낮지만 70 °C에서는 증류수와 비슷해지고 80 °C에서는 동일하다. 높은 온도에서 해수의 반응속도가 증류수와 비슷한 것은 높은 온도에서는 점성이 낮아져서 바닷물 이온의 영향이 작기 때문이라고 본다.

3-4. 촉매 표면 분석

촉매 표면의 SEM-EDS를 Fig. 7에 나타냈다. 증류수의 경우 반응전과 비슷하나 해수의 경우 부산물이 표면에 묻어 있는 형태를 보이고 있다. EDS결과 반응전은 Co, B, C의 피크가 크게 나타나나, 해수를 사용해 가수분해 한 후 Co, B, C의 피크는 작아지고 Na와 O의 피크가 커 부산물이 표면에 많이 묻어 있는 것을 알 수 있다. 증류수의 경우 가수분해 반응전보다 Co 피크가 작아졌지만 부산물

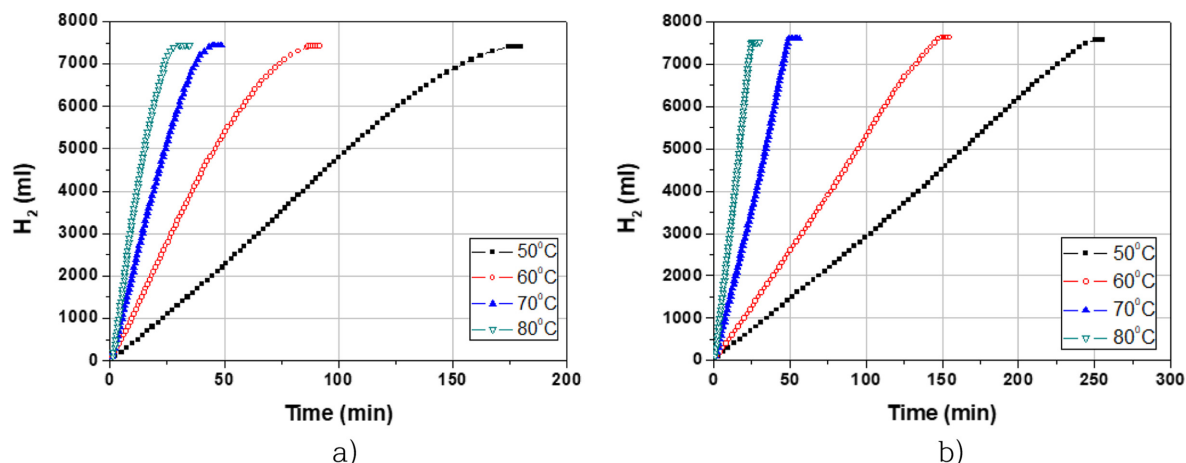


Fig. 5. Hydrogen evolution according to temperature during NaBH_4 hydrolysis reaction with (a) distilled water (b) sea water.

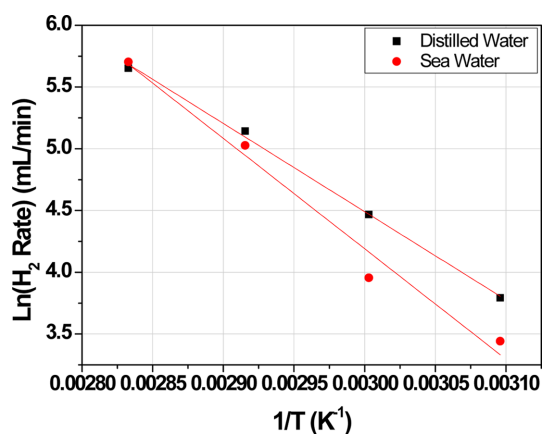


Fig. 6. Arrhenius plot of hydrogen evolution by Co-B/C catalyst during NaBH_4 hydrolysis reaction with (a) distilled water (b) sea water.

의 Na와 O 피크가 커지지 않아 부산물이 해수 보다 적게 부착되어 있음을 보이고 있다. 해수의 이온들에 의해 점성이 증가해 촉매팩 밖으로 유출되지 않은 부산물이 촉매 표면에 부착된 결과라고 판단 된다.

해수 NaBH_4 수용액과 반응한 촉매를 질산에 용해시킨 후 ICP 분석한 결과를 Table 1에 나타냈다. 촉매성분인 Co는 반응 후 유실되어 약 반응전의 1/2로 감소하였으나, 같은 촉매성분인 B는 오히려 2배 이상 증가하였다. 이와 같은 결과는 부산물인 NaBO_2 가 촉매에 부착되어 발생한 것이라고 본다. Na는 NaBO_2 에도 존재하지만 해수 중에서도 올 수 있어, B보다 많은 5배 이상 반응전보다 증가한 것을 볼 수 있다. Mg, K등이 해수 중에서 유입되어 점도를 높이면서 Na와 함께 팩을 통과하지 못하고 반응물과 촉매의 접촉을 방해하여 수소발생속도와 수소 생성효율을 감소시킨 것을 확인하였다.

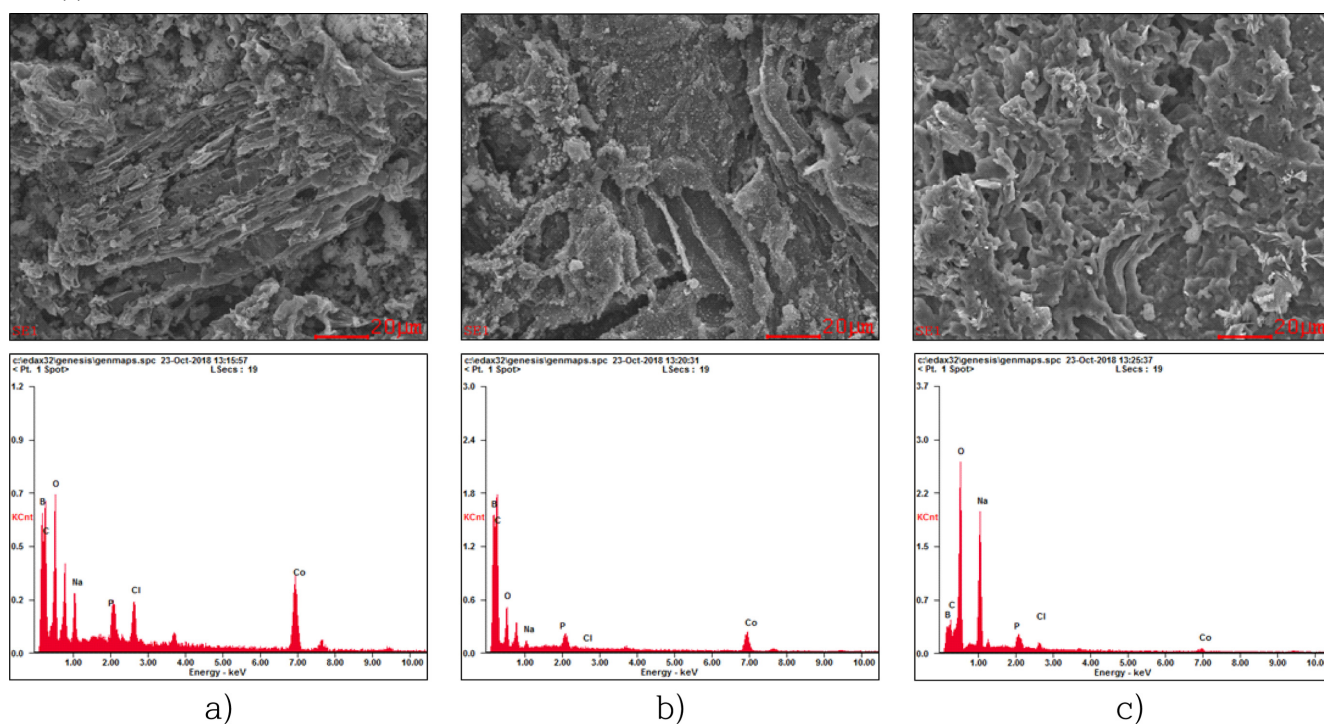


Fig. 7. SEM-EDS image of catalysts (a) before hydrolysis reaction (b) after hydrolysis reaction with distilled water (c) after hydrolysis reaction with sea water.

Table 1. Comparison of ion concentration in catalyst pack before and after hydrolysis reaction with sea water (ppm)

	Co	B	Na	Mg	K	Fe
Before	88,012	21,033	27,233	1,212	231	142
After hydrolysis with sea water	47,031	56,269	166,053	8,937	1,258	1,656

4. 결 론

해수를 이용한 NaBH_4 가수분해 반응을 Co-B/C촉매를 팩에 담아 진행한 실험 결과를 다음과 같이 정리할 수 있다.

(1) NaBH_4 의 농도가 증가할수록 수소수율이 감소해 NaBH_4 20.0 wt%에서는 수율이 92%이하가 되었다.

(2) 해수를 사용했을 때 안정화제인 NaOH의 최적의 농도는 2.0%였다.

(3) 반응온도가 상승할수록 수소발생 수율이 급증해 80 °C 온도에서는 증류수를 사용했을 때와 비슷하였다.

(4) NaBH_4 가수분해 활성화에너지는 증류수와 해수 각각 59.3, 74.4 kJ/mol이 었다.

(5) 높은 NaBH_4 와 NaOH 농도 그리고 낮은 온도에서 수소 생성 속도와 수율이 낮은 것은 촉매 표면에 부착된 반응 부산물의 영향임을 확인하였다.

References

- 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>.
- 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., 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).
- 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).
- Simagina, V. I., Netskina, O. V., Komova, O. V., Odegova, G. V., Kochubei, D. I. and Ishchenko, A. V., "Activity of Rh/TiO₂ Catalysts in NaBH_4 Hydrolysis: The Effect of the Interaction Between RhCl₃ and the Anatase Surface During Heat Treatment," *Kinetics and Catalysis*, **49**(4), 568-573(2008).
- Simagina, V. I., Storozhenko, P. A., Netskina, O. V., Komova, O. V., Odegova, G. V., Samoilenko, T. Y. and Gentsler, A. G., "Effect of the Nature of the Active Component and Support on the Activity of Catalysts for the Hydrolysis of Sodium Borohydride," *Kinetics and Catalysis*, **48**(1), 168-175(2007).
- Demirci, U. B. and Garin, F., "Promoted Sulphated-zirconia Catalysed Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate," *Catal. Commun.*, **9**(6), 1167-1172(2008).
- Chen, Y. and Kim, H., "Ni/Ag/silica Nanocomposite Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of NaBH_4 Solution," *Mater. Lett.*, **62**, 1451-1454(2008).
- 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).
- 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.*, **54**(5), 587-592(2016).
- Oh, S. J., Jung, H. S., Jeong, J. J., Na, I. C., Ahn, H. G. and Park, K. P., "Hydrolysis Reaction of NaBH_4 Using Unsupported Co-B, Co-P-B Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(1), 11-15(2015).
- 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).