

담수 사용 NaBH_4 가수 분해반응에 의한 수소발생

오소형 · 유동근 · 김태호 · 김익균 · 박권필[†]

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 매곡동 315
(2021년 7월 13일 접수, 2021년 8월 13일 수정본 접수, 2021년 8월 30일 채택)

Generation of Hydrogen from Hydrolysis Reaction of NaBH_4 Using Fresh Water

Sohyeong Oh, Donggeun Yoo, Taeho Kim, Ikgyun Kim and Kwon-Pil Park[†]

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
(Received 13 July 2021; Received in revised form 13 August 2021; Accepted 30 August 2021)

요 약

이동용 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 수소발생으로써 NaBH_4 는 많은 장점을 갖고 있다. 야외에서 PEMFC가 이송형으로 사용될 때 증류수대신 담수를 이용해 NaBH_4 가수분해하면 경제적이다. 그래서 본 연구에서는 NaBH_4 가수분해 과정에 증류수대신 담수를 이용해 수소를 발생시켰다. 활성탄 담지 Co-P-B/C 촉매를 사용해 NaBH_4 가수분해 특성에 대해 연구하였다. 담수는 NaBH_4 가수분해과정에서 4수화물을 발생시키지 않았고, 증류수는 4수화물 부산물이 생성되어 가수분해과정에서 많은 물이 소모되어서 NaBH_4 25% 이상 고농도에서 반응 종료시점에는 건조한 부산물과 미반응 NaBH_4 가 남았음을 확인하였다. 이 결과 담수를 사용했을 때 NaBH_4 25% 이상 고농도에서 증류수보다 수소 수율과 수소발생속도가 더 높아 무인항공기등 이송형 연료전지에도 적용하기에 적합함을 보였다.

Abstract – Sodium borohydride, NaBH_4 , has many advantages as hydrogen source for portable proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). When PEMFC is used outdoors as a transport type, it is economical to hydrolyze NaBH_4 using fresh water instead of distilled water. Therefore, in this study, hydrogen was generated using fresh water instead of distilled water during the NaBH_4 hydrolysis process. The properties of NaBH_4 hydrolysis were studied using an activated carbon-supported Co-P-B/C catalyst. Fresh water did not generate tetrahydrate during the NaBH_4 hydrolysis process, and distilled water produced tetrahydrate by-products, which consumed a lot of water during the hydrolysis process, indicating that at the end of the reaction at a high concentration of 25% or more of NaBH_4 , dry by-products and unreacted NaBH_4 remained. As a result, when fresh water was used, the hydrogen yield and hydrogen generation rate were higher than that of distilled water at a high concentration of 25% or more of NaBH_4 , indicating that it is suitable for use in transport-type fuel cells such as unmanned aerial vehicles.

Key words: Sodium borohydride, Hydrolysis, Fresh water, Co-P-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 무인항공기의 전원으로서 2차 전지는 한계가 있어 이를 대체할 소형 연료전지 개발이 시급한 상황이다. 여러 연료전지 중에 고분자전해질연료전지(PEMFC)가 무인항공기

용 연료전지로 적합한데 연료인 수소를 저장·공급할 수 있는 방법이 어려운 문제가 있다[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 10.8wt%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 흐름 반응기에서 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 담지시키는 과정에서 손실이 많고 시간이 많이 소

[†]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.

요되므로 비담지 촉매분말을 제조해 팩에 고정시킨 연구도 있었다 [11]. 그러나 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 위해 저가이면서 담지율이 높은 활성탄에 Co-P-B 촉매를 담지해 촉매 팩에 고정시킨 Co-P-B/C 촉매팩을 사용하였다.

캠핑 등 실외 여가활동이 활발해지면서 2차전지보다 용량이 큰 이송형 연료전지의 수요가 증가하고 있다. NaBH_4 의 가수분해를 위한 물이 증류수가 아닌 담수(계곡물, 하천수, 호수)이면 실외에서 편하게 사용할 수 있다. 지금까지 증류수로 NaBH_4 수용액을 만들어 사용했는데, 담수를 이용하면 연료전지실용화에 유리하여 본 연구를 수행하게 되었다. Co-P-B/C 촉매를 팩에 넣어 반응시키면서 NaBH_4 가수분해 반응에 담수를 이용할 수 있는지 검토하는 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

활성탄 담지 Co-P-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) + NaH_2PO_2 수용액을 물비 3:1로 제조하였다. 물과 에탄올 용매는 물:에탄올 비를 3:1로 혼합해 실험하였다. 활성탄+ NaBH_4 수용액을 서서히 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) + NaH_2PO_2 수용액에 가하면서 교반하였다. 활성탄+ NaBH_4 수용액을 모두 가한 후 약 10분간 더 교반하고 정지하였다. 약 30분간 정지하여 층이 형성되면 층 분리하고, 침전층을 진공여과하여 증류수로 세척하고 분쇄한 다음 상온 건조하였다.

2-2. NaBH_4 가수분해 반응

담수는 전남 순천시 매곡동 동천에서 채취하였다. 동천의 담수는 1급수이고 성분을 ICP로 분석한 결과를 Table 1에 나타냈다.

NaBH_4 농도 10~20 wt%, NaOH 1.0 wt% 수용액을 제조해서 Co-P-B/C 촉매 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 후 촉매팩이 부산물에 막힌 표면의 형태를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-3500N)을 이용해 분석하였으며 Beam 전위는 15 kV였다.

채취한 담수는 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Spectrometer, Perkin Elmer, D-Time, 3300DC)로 분석하였다. 가수분해 후 NaBO_2 부산물의 수화물 수를 분석하기 위해 열중량분석기(TGA/DTG, Thermo Gravimetric Analysis/Derivative

Thermo Gravimetric, TGA2, Mettler Toledo, Swiss)로 $30\sim 300^\circ\text{C}$ 온도 범위에서 5 K/min의 속도로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 농도의 영향

Co-P-B/C 촉매를 이용해 NaBH_4 가수분해과정에서 NaBH_4 농도에 따른 누적 수소발생량을 Fig. 1에 나타냈다. NaBH_4 수용액 부피가 동일한 조건에서 실험을 했을 때, 농도가 높을수록 NaBH_4 무게가 증가해 수소발생량이 증가함을 볼 수 있다.

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. 2에 나타냈다. 증류수 사용 시 NaBH_4 농도가 25 wt%가 되면서 수율이 96.9%로 감소했다. 그래서 많은 경우에 증류수 사용시 NaBH_4 농도를 23 wt% 정도까지 사용하고 있다. 담수 사용시에는 의외로 25 wt%에서도 99.1%의 수율을 얻을 수 있어서 큰 장점으로 부각될 수 있다. 무인항공기와 같은 이송용 PEMFC에서는 25 wt% 고농도 NaBH_4 를 사용할 수 있으면 같은 출력을 내면서도 연료무게를 감소시키는 이점이 있기 때문이다. 해수에서는 NaBH_4 20 wt%에서 수소수율이 감소해서 92% 이하까지

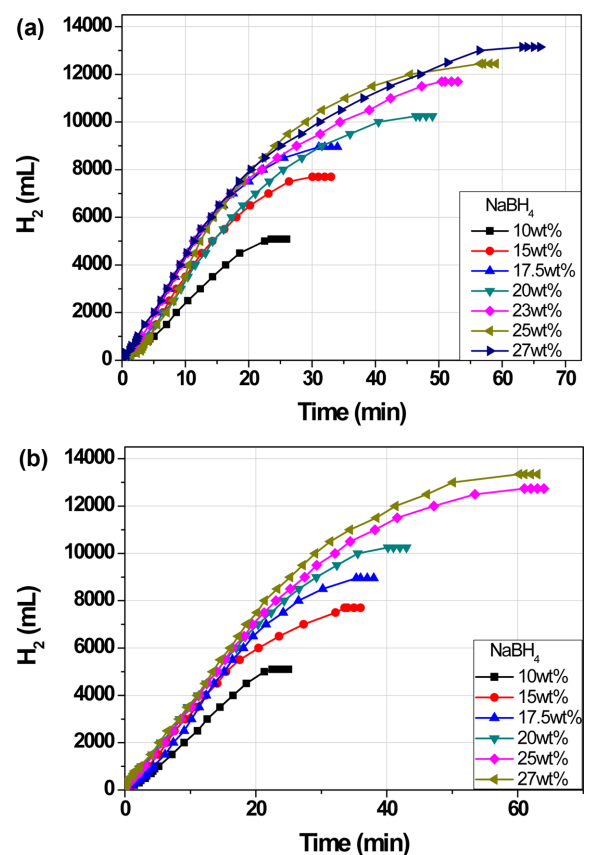


Fig. 1. Change of hydrogen evolution volume according to NaBH_4 concentration with a) distilled water b) fresh water.

Table 1. Concentration of materials in fresh water sampled at Dongcheon in Sacheon

	Ca	Mg	Na	P	Ni	Co
Concent. (ppm)	11.78	0.87	4.80	26.73	0.09	0.04

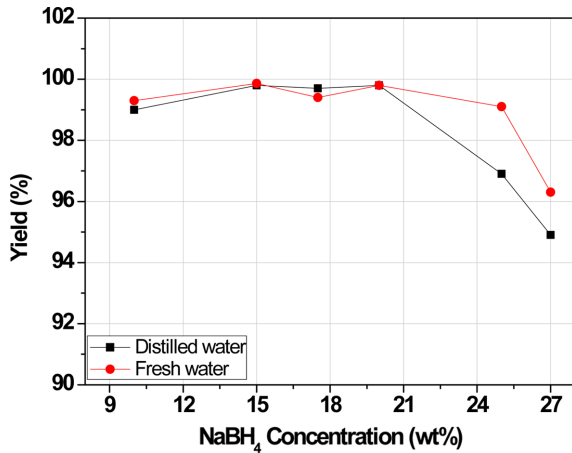


Fig. 2. Comparison of hydrogen yields after NaBH_4 hydrolysis reaction with distilled water and fresh water.

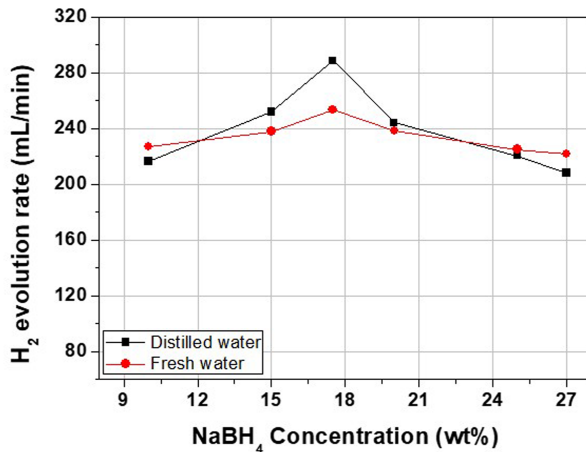


Fig. 3. Comparison of hydrogen evolution rate during NaBH_4 hydrolysis reaction with distilled water and fresh water.

내려가는 문제가 있어서 해수 활용가치가 감소했었다[13]. 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 판단된다.

수소량을 시간으로 나눈 기율기 즉 반응속도는 NaBH_4 농도 15~20% 범위에서는 담수 NaBH_4 수용액이 증류수 NaBH_4 수용액보다 낮다(Fig. 3). 그러나 고농도인 NaBH_4 농도 25~27%에서는 담수 NaBH_4 수용액이 증류수 NaBH_4 수용액보다 반응속도가 높다. 이것은 담수 중의 Ca, P, Na 등의 이온들이(Table 1) Co-P-B/C 촉매에 작용해 NaBH_4 농도 15~20% 범위에서는 수소발생속도를 감소시키지만, NaBH_4 농도 25~27%에서는 담수 NaBH_4 수용액의 수소수율이 높아서 반응속도에도 영향을 주었기 때문이라고 생각된다.

3-2. 부산물 분석

NaBH_4 농도가 25 wt%에서 가수분해 반응이 완료된 후 남은 부산물의 사진이 Fig. 4에 있다. 증류수 NaBH_4 수용액에 의한 가수분해 반응 부산물은 물이 부족해 건조된 것처럼 보인다. 담수 NaBH_4 수용액에 의한 부산물은 겔 형태로 반응 후 물이 남아 있는 모습을 볼 수 있다. NaBH_4 가수분해 반응은 NaBO_2 부산물을 남기

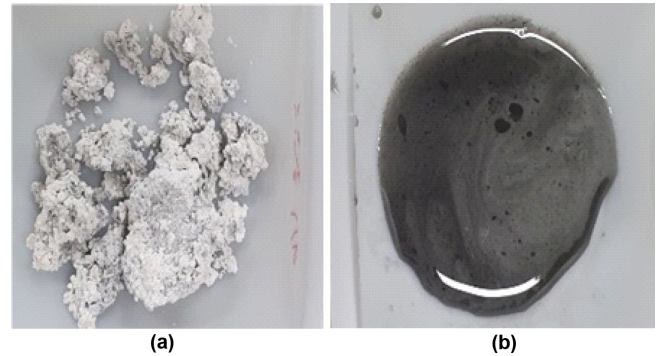


Fig. 4. Comparison of byproduct after NaBH_4 hydrolysis reaction with a) distilled water b) fresh water.

는데, 이 NaBO_2 가 아래 (1)~(3) 반응식들과 같이 무수화물에서부터 4수화물까지 다양한 수화물을 형성할 수 있다[10]. 수화물 숫자가 커지면 소모되는 물이 많아져 반응이 종료되었을 때 증류수 NaBH_4 수용액 반응과 같이 건조된 상태가 될 수 있다. 부산물이 겔 상태인 담수 NaBH_4 수용액 가수분해 반응은 2수화물이나 4수화물로 가는 반응량이 증류수보다 작아서 물이 남아 있었다고 볼 수 있고, 또한 수율도 증류수보다 높은 값을 나타냈다고 판단한다. 증류수의 경우 NaBH_4 는 남아 있으나 건조된 상태에서 촉매와 접촉할 수 있게 할 수 있는 유동성과 NaBH_4 의 확산이 어려워져 약 3% NaBH_4 가 반응에 참여하지 못하고 반응이 종료되었다고 판단된다.

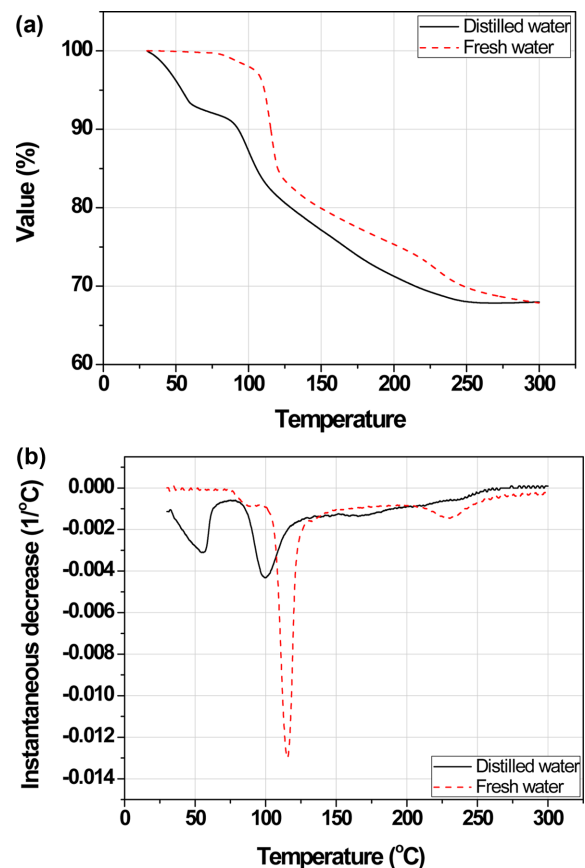


Fig. 5. Analysis of byproduct after NaBH_4 hydrolysis reaction by a) Thermo Gravimetric Analysis b) Derivative Thermo Gravimetric.

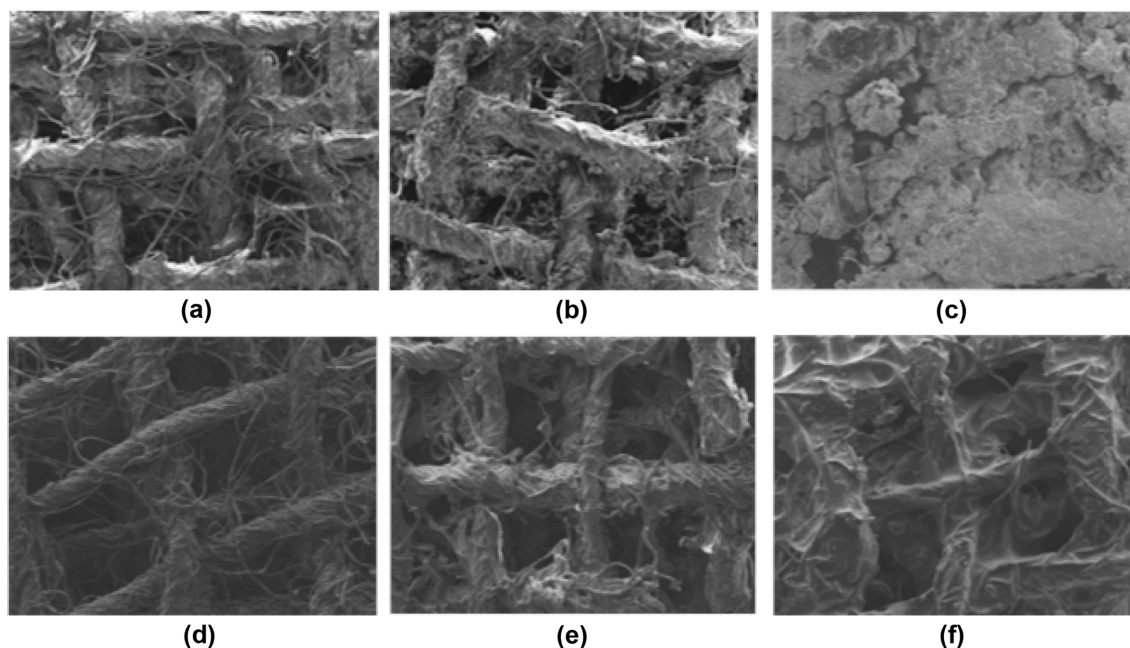
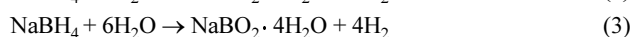
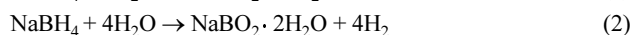
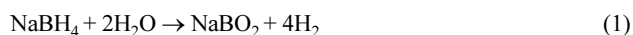
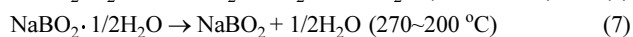
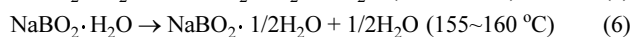
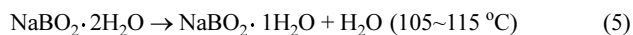
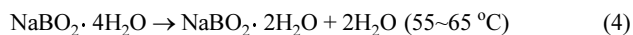


Fig. 6. Comparison of SEM images of catalyst packs after NaBH_4 hydrolysis reaction with a) distilled water+ NaBH_4 10% b) distilled water + NaBH_4 20% c) distilled water+ NaBH_4 25% d) fresh water+ NaBH_4 10% e) fresh water+ NaBH_4 20% f) fresh water+ NaBH_4 25%.



NaBO_2 부산물의 수화물 형태를 파악하기 위해 TGA/DTG 분석한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 담수 부산물의 TGA/DTG에서는 80°C 이하에서 무게감소가 없어서 (4) 반응의 4수화물이 없는 것으로 단정할 수 있으나, 증류수 부산물 TGA/DTG에서는 70°C 이하에서 무게 감소를 볼 수 있어 4수화물이 존재함을 알 수 있다[14]. 담수 부산물은 TGA/DTG 상에서 70°C 이하에서 무게 감소를 볼 수 없어서 무수화물, 2수화물과 반수화물 형태로 많이 존재했음을 알 수 있다. 그래서 전체적으로 증류수보다 담수의 부산물이 물과 결합된 양이 작았음을 TGA/DTG로 확인할 수 있다. 담수 부산물인 NaBO_2 의 수화물 수가 작은 것은 증류수에는 없지만 담수 중에 있는 Ca, Mg, P, Ni 등이 가수분해 반응에 관여하였기 때문이라고 생각한다(Table 1).



가수분해 반응 후 촉매팩을 SEM 분석하여 Fig. 6에 나타냈다. NaBH_4 농도가 증가할수록 촉매팩이 부산물로 막혀 있음을 볼 수 있다. 담수보다는 증류수 사용 가수분해 반응 후 촉매팩이 부산물로 더 막혀 있고, 특히 증류수 25% NaBH_4 수용액 촉매팩은 부산물로 완전히 막혀 있어 촉매팩 안과 밖으로 NaBH_4 반응물과 NaBO_2 부산물의 이동이 차단되었음을 볼 수 있다. 그래서 반응 종료 후 NaBH_4 약 3%가 반응하지 못하고 촉매팩 밖에 남음으로써 수율이 96.9% 밖에 안된 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

하천의 담수를 사용해 NaBH_4 를 가수분해한 결과를 정리하면 다음과 같다.

담수를 사용했을 때 NaBH_4 25% 이상 고농도에서 증류수보다 수소 수율과 수소발생속도가 더 높아 무인항공기 등 이송형 연료전지에 적용하기에 적합함을 보였다. 이와 같은 결과는 25% NaBH_4 수용액 사용 후 부산물을 열중량 분석 하였을때, 담수는 증류수에 비해 부산물인 NaBO_2 의 수화물 수가 작기 때문임을 보였다. 담수 중의 Ca, Mg 등이 촉매반응에 작용해 담수는 NaBH_4 가수 분해 과정에서 4수화물이 없었고, 증류수는 4수화물 부산물이 생성되어 가수분해과정에서 많은 물이 소모되어서 반응 종료 시점에는 건조한 부산물과 미반응 NaBH_4 가 남았음을 확인하였다. 반응 종료 후 Co-P-B/C 촉매를 담은 촉매팩을 SEM 분석한 결과 25% NaBH_4 수용액 사용 후 촉매팩은 건조한 고체(부산물+ NaBH_4) 덩어리에 막혀서 반응물과 부산물의 이동이 어려워져 수소 수율이 96.9%에서 그침을 보였다. 반면에 담수 사용 촉매팩은 반응 종료 후에도 반응물과 부산물이 이동할 수 있는 통로가 있어서 99.1%의 수소수율이 가능했음을 확인했다.

감 사

이 논문은 순천대학교 교연비 사업에 의하여 연구되었음.

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/Commer->

- cial 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**(2), 793-801(2007).
 - Liu, B. H. and Li, Z. P., "A Review: Hydrogen Generation from Borohydride Hydrolysis Reaction," *J. Power Sources*, **187**(2), 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**(21), 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/TiO_2 Catalysts in NaBH_4 Hydrolysis: The Effect of the Interaction Between RhCl_3 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).
 - Lee, D. W., Oh, S. H., Kim, J. S., Kim, D. H. and Park, K. P., "Generation of Hydrogen from Hydrolysis Reaction of NaBH_4 Using Sea Water," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(6), 758-762(2019).
 - Kim, R. K., Jung, S. U., Park, E. H., Kim, S. H., "A Study on Additives to Control the Formation of Sodium Metaborate : the By-product of NaBH_4 Hydrolysis for Hydrogen Generation," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **10**(2), 1875-1878(2004).