

NaBH₄ 가수분해반응에서 수소 수율에 관한 연구

황병찬 · 조재영 · 신석재* · 최대기* · 남석우* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
*한국과학기술연구원 연료전지센터
136-791 서울 성북구 하월곡동 39-1
(2010년 12월 15일 접수, 2011년 1월 23일 채택)

Study on the Hydrogen Yield of NaBH₄ Hydrolysis Reaction

Byungchan Hwang, Jaeyoung Jo, Sukjae Sin*, Daeki Choi*, Sukwoo Nam* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea
*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolkok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea
(Received 15 December 2010; accepted 23 January 2011)

요 약

휴대용 고분자전해질 연료전지의 수소발생용으로써 NaBH₄는 많은 장점을 갖고 있다. 본 연구에서는 NaBH₄ 가수분해 반응의 수소 수율에 대해 연구하였다. NaBH₄ 가수분해 반응의 수소 수율에 미치는 촉매 형태, 온도, NaBH₄ 농도, NaOH 농도 등의 영향에 대해 실험하였다. 촉매는 Co-P/Cu, Co-B/Cu 와 Co-P-B/Cu를 사용하였는데 이들 촉매 종류에 따라 NaBH₄ 가수분해 반응의 수소 수율에 미치는 영향은 거의 없었다. 60 °C 이하의 온도에서 NaBH₄ 농도가 증가하면 부산물과 NaBH₄에 의해 겔이 형성되면서 가수분해 반응의 수소 수율이 감소하였다. 겔 형성에 의해서 NaBH₄ 가수분해 반응 속도와 수소 총 발생량이 감소하였다. 안정화제인 NaOH를 첨가하면 겔 형성을 촉진해 수소 수율을 감소시켰다.

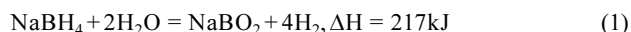
Abstract – Sodium borohydride, NaBH₄, shows a number of advantages as hydrogen source for portable proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). The hydrogen yield of sodium borohydride hydrolysis reaction was studied. The effect of temperature, NaBH₄ concentration, NaOH concentration and catalyst type on the hydrogen yield from NaBH₄ hydrolysis reaction were measured. The catalysts of Co-P/Cu, Co-B/Cu and Co-P-B/Cu were used in this study and there was no different effect of these catalysts on the hydrogen yield from NaBH₄. Under the temperature of 60 °C, the hydrogen yield decreased as NaBH₄ concentration increased due to formation of gel with by-products and reactants. The gel formed during NaBH₄ hydrolysis reaction diminished the hydrogen evolution rate and total volume of hydrogen. Addition of NaOH stabilizer enhanced the formation of gel and then decreased the hydrogen yield.

Key words: Sodium Borohydride, Yield, Hydrogen Generation, NaOH, Hydrolysis, Fuel Cell

1. 서 론

소비전력이 점차 증가하는 이동형 전자기기와 이동통신 기기의 전원으로 2차 전지는 한계가 있어 이를 대체할 소형 연료전지 개발이 요구되고 있다. 여러 종류의 연료전지 중에 직접메탄올연료전지(DMFC)가 제일 적합하지만 DMFC의 낮은 전극 성능 등 해결해야 할 여러 문제 때문에 상용화가 늦어지고 있다. 다음으로 고분자전해질연료전지(PEMFC)가 이동형 소형 연료전지로 적합한데 연료인 수소를 저장·공급할 수 있는 방법이 어려운 점이 문제다. 수소 저장·공급에는 많은 방법이 있지만 이들 중에서 붕소수소화물과 같은 화학적 수소화물이 여러 측면에서 제일 적합한 방법이라 할 수 있다.

화학적 수소화물은 다른 수소 저장방법에 비해 에너지 밀도가 10~14 wt%로 높지만[1], 수소생성 반응기와 주변장치들, 가수반응에 필요한 물 등이 모두 포함된 시스템 무게를 기준한 DOE 수소저장 용량 목표 6 wt%[2]를 맞추기는 쉽지 않다. 화학적 수소화물 중 제일 많이 연구개발된 NaBH₄는 아래 반응처럼 가수분해되어 수소를 발생한다.



이 반응은 100 °C 이하의 온도에서 Co-P나 Co-B, 또는 Co-P-B 촉매의 도움으로 원하는 수소발생속도를 얻을 수 있다. 회분식 반응기를 이용해도 되나 발열반응이어서 온도제어가 어렵고 부산물 NaBO₂의 회수 문제도 있어서 연속흐름 반응기가 보통 사용되고 있다. 연속흐름반응기에서는 NaBH₄ 수용액을 저장용기로부터 촉매 반응기

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

에 공급해 반응을 진행시키는데, 수용액 공급 속도에 의해 수소 발생량을 제어하는 방식이다. 저장용기에 20 wt% 이하의 붕소수소화물을 수용액상태로 저장하는 방법이 일반적으로 사용되었는데 물이 차지하는 비중이 많아서 최근에 고체 상태로 저장 후 반응기에 공급하는 방법도 연구되었으나[3] 붕소수소화물의 높은 조해성 때문에 공기 중에서 보관하기가 어려운 문제점이 있다. 그래서 고농도의 붕소수소화물 용액 상태로 저장 후 반응기에 투입함으로써 물의 무게를 감소시킬 수 있는 방법이 연구되었다[4]. 그런데 고농도 NaBH₄의 가수분해 반응에서 수소 수율이 낮아질 가능성이 제기되었고 이에 본 연구에서는 온도, 촉매종류, NaBH₄ 농도, 안정화제 농도 등이 수소 수율에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험

2-1. NaBH₄ 수소 수율 실험

NaBH₄의 가수분해 반응의 수소 수율 측정은 반응 종료까지 발생하는 수소량을 측정하는 방법을 사용하였다. 수소 발생량은 메스 실린더를 이용한 수상치환 방법으로 포집하였고, 물의 온도에서 포화되었다고 가정해 수증기압을 제외한 양으로 수소 발생량을 산출하였다. NaBH₄ 수용액의 농도는 15~25 wt%에서 실험하였고, 안정화제로 NaOH를 사용하였는데 농도 1~9 wt% 범위에서 실험하였다. NaBH₄ 가수분해반응의 수소 수율에 미치는 온도의 영향 실험은 NaBH₄ 15~25 wt%, NaOH 5 wt% 수용액을 각각 30, 40, 60, 80 °C 항온조에 넣고 수소 발생량을 측정해서 수소 수율을 산출하였다.

각기 다른 세 종류의 촉매(Co-P, Co-B, Co-P-B)에서 NaBH₄가 가수분해 후 발생한 침전물을 XRD(PANalytical B. V., X'Pert Pro MPD)로 분석하였다.

2-2. 촉매 제조

촉매가 있는 NaBH₄ 가수분해 반응기 내에서 NaOH 안정화제가 수소발생에 미치는 영향을 파악하기 위해 Co-P-B/Cu 촉매를 제조하였다. 촉매 제조 및 금속표면 활성화에 사용된 시약은 다음과 같다. SnCl₂·2H₂O(98%, Aldrich), PdCl₂(99.0%, Koji-Ma), CoCl₂·6H₂O(97%, Junsei), NaH₂PO₂·H₂O(99%, Yakuri), NaBH₄(97%, Daejung), Cu foil(99.98%, Aldrich).

Co-P-B 촉매 지지체인 Cu foil 활성화는 아세톤에 15분간 탈지, 증류수 세척, SnCl₂(1 g/L)에 15분간 활성화, PdCl₂(0.1 g/L)에 5분간 활성화, 증류수 세척, N₂ 분위기 하에 100 °C에서 1시간 건조하는 과정으로 진행되었다.

Co-P-B/Cu 촉매는 dipping 방법을 사용해 제조하였는데, 활성화된 Cu foil를 Co-P 용액과 NaBH₄ 용액에 번갈아 가며 dipping했다. Co-P 용액은 1 M CoCl₂·6H₂O, 1 M NaH₂PO₂·H₂O가 사용되었고 두 용액의 온도는 10 °C 이하가 되게 하였다. 제조된 촉매의 표면 구조를 SEM(JEOL-JSM-T330A)으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 및 NaBH₄ 농도 영향

본 실험에서 사용한 Co-P-B/Cu, Co-P/Cu, Co-B/Cu 촉매의 SEM 사진을 나타냈다(Fig. 1). Co-P는 약 10 μm 크기의 구형 입자를 Co-B는 1 μm 내외의 작은 입자들이 불규칙하게 모여 있는 형태를 보

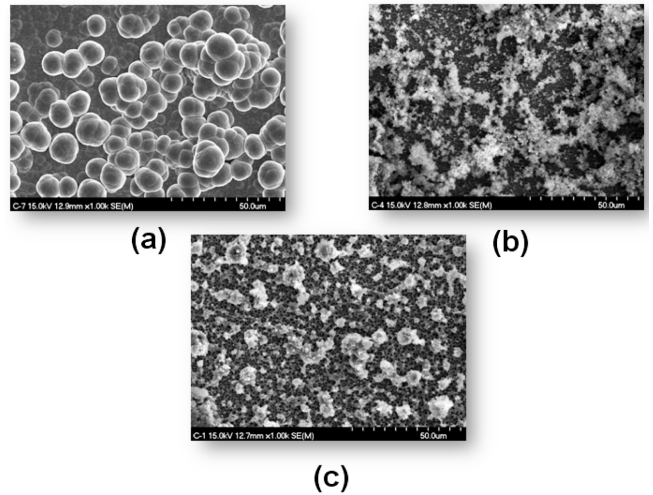


Fig. 1. SEM image of catalyst (a) Co-P/Cu (b) Co-B/Cu (c) Co-P-B/Cu.

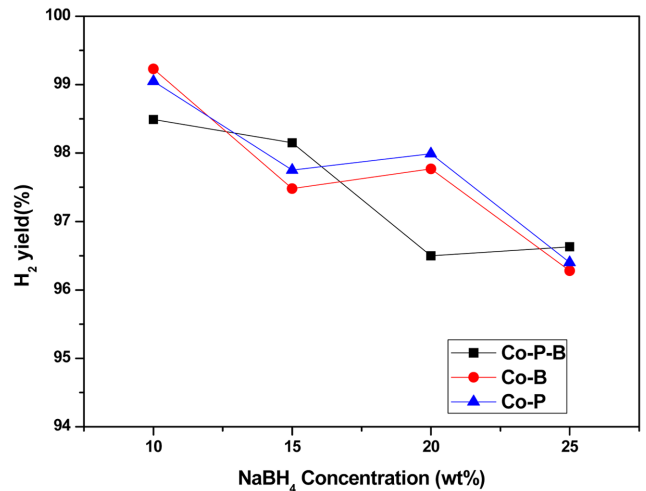


Fig. 2. The effect of NaBH₄ concentration on the hydrogen yield of NaBH₄ hydrolysis reaction with various catalyst.

이는데 이들은 다른 논문들에서[5-7] 보고한 것과 비슷하다. Co-P-B는 (c) 그림에서 보이듯이 Co-P, Co-B 두 촉매를 결합한 형태를 나타냈다.

이 세 촉매를 이용한 NaBH₄ 가수분해반응에서 수소 수율에 미치는 NaBH₄ 농도의 영향을 실험하였다. NaOH 농도 5 wt% 온도 30 °C에서 실험한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 수율 계산은 반응식 (1)처럼 NaBH₄ 1 mol 가수분해반응에 의해 4 mol 수소가 발생하는 것을 100%로 하고, 반응기에 투입된 NaBH₄ 무게를 기준으로 발생 수소부피를 측정해 산출하였다.

촉매 종류에 따른 수소 수율 차이는 없고 NaBH₄ 농도가 증가할수록 수율이 감소하는 경향을 세 촉매 모두에서 보였다. 10 wt%에서 25 wt%로 NaBH₄ 농도가 증가할 때 약 99%에서 대략 96.5%로 2.5% 감소함을 보였다.

수소 수율이 감소하는 것은 NaBH₄ 농도가 높으면 반응이 진행되면서 Fig. 3과 같은 겔이 형성돼 가수분해반응을 방해하기 때문이다. Fig. 4에 보인 것처럼 NaBH₄ 20 wt%에서 약 120분부터 겔 형성에 의해 수소발생속도가 급감하였다. 겔은 촉매주위에서부터 형성되기 시작해 용액 전반으로 확산되었다. 겔은 수소가 발생하면



Fig. 3. Photograph of gel formed after NaBH₄ hydrolysis reaction.

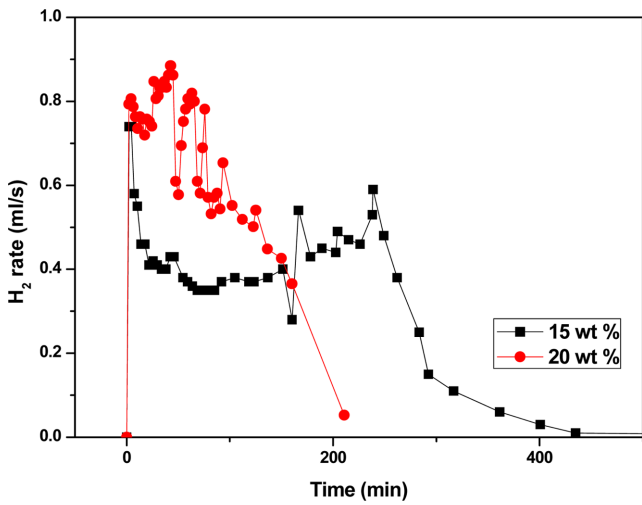


Fig. 4. The graph showing the change of hydrogen evolution rate after gel formation.

서 형성되어 기공이 많은 다공성이다. 겔의 기공을 통해 NaBH₄ 용액이 촉매로 공급되어 속도는 느리지만 가수분해 반응이 진행될 수 있었다. 수소발생속도에 대해서 연구한 논문들[4,8-11]에서도 NaBH₄ 농도가 증가할수록 수소발생속도가 감소하는 경향을 보였다. 그 이유에 대해서 pH 증가에 의한 NaBH₄ 안정과 점도 증가에 의한 물질 전달속도의 감소라고 했다. 본 실험에서도 NaBH₄ 농도가 증가함에 따라 겔 형성이 잘 되는 것은 NaBH₄ 농도의 증가가 용액의 pH와 점도를 높이기 때문이라 본다. pH가 상승하면 NaBH₄가 가수분해하려는 경향보다 겔을 형성하여 안정하려고 하고 또 높은 점도에서 반응이 진행되면서 부산물이 생성되면 이들과 결합해 겔 형성이 잘 되는 것이라고 사료된다.

3-2. 온도 영향

Fig. 5는 Co-P-B 촉매를 이용해 NaBH₄ 20 wt%에서 수소 발생량을 각 온도에서 시간에 따라 측정한 것이다. 수소발생속도는 온도 상승에 따라 증가하여 60 °C와 80 °C에서는 1 시간 내에 대부분의 반응이 진행되었다. 각 온도에서 반응이 종결된 시점(1,400분)까지 생성된 수소 발생량을 측정해 수소 수율을 계산하였다. 이와 같은 실험을 15 wt%와 25 wt%에서도 수행하여 수소 수율을 계산해 Fig. 6에 나타냈다. 15 wt%에서는 온도변화에 따라 수소 수율의 차이가

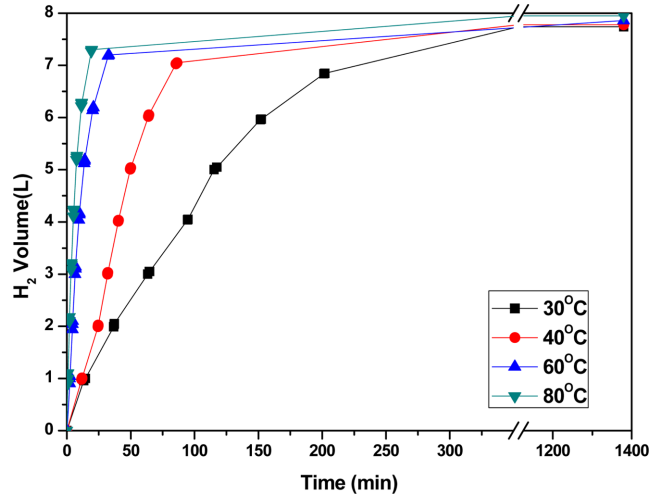


Fig. 5. The effect of temperature on the hydrogen evolution rate of NaBH₄ hydrolysis reaction with NaBH₄ 20 wt%.

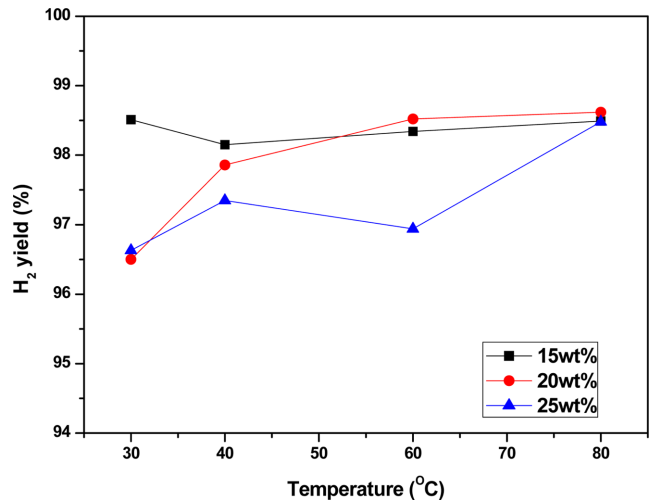


Fig. 6. The effect of temperature on the hydrogen yield of NaBH₄ hydrolysis reaction with NaBH₄ 20 wt%.

거의 없다. 수소 수율은 겔 형성과 상관이 있는데, NaBH₄ 농도가 낮을 때는 낮은 온도에서도 겔 형성이 안되어 수소 수율의 차이가 없었다. 그러나 고농도인 20, 25 wt%에서는 온도 상승에 따라 전반적으로 수소 수율이 증가하는 추세를 보이고 있다. NaBH₄ 농도가 20, 25 wt%에서는 낮은 온도에서 겔 형성에 의해 수소 수율이 낮고 온도상승하면 겔 형성이 잘 안되기 때문에 수소 수율이 상승한 것이다. NaBH₄ 가수분해 반응은 발열 반응으로 온도가 상승하면 평형전환율이 감소해야 한다. 그러나 이 온도범위(30~80 °C)에서는 온도 상승에 따른 평형전환율 감소보다 겔 형성 유무에 따른 평형전환율 변화의 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

3-3. NaOH 농도 및 겔 분석

NaOH 농도에 따른 영향을 실험한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. NaOH 농도 증가에 따라 수율이 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. NaBH₄ 수용액의 안정화제로 사용되는 NaOH가 겔 형성을 촉진해 수소 수율이 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 8에 겔 형성 물질을 건조해 XRD 분석한 결과를 촉매별로 나타냈다. Co-P와 Co-B는 거의 같은 구조로 NaBO₂·2H₂O와 NaB(OH)₄

4. 결 론

NaBH₄ 수용액 가수분해 반응에서 수소 수율에 연구결과를 다음과 같이 정리하였다.

본 연구에서는 Co-P-B/Cu, Co-P/Cu, Co-B/Cu 촉매를 사용하였는데 촉매 종류에 따른 수소 수율 차이는 없었고 세 촉매 모두 60 °C 이하의 온도에서 NaBH₄ 농도가 증가할수록 수소 수율이 감소하는 경향을 보였다. 수소 수율이 감소하는 것은 NaBH₄ 농도가 높으면 반응이 진행되면서 겔이 형성돼 가수분해반응을 방해하기 때문이었다.

NaBH₄ 농도 15 wt%에서는 온도변화에 따라 수소 수율의 차이가 거의 없었다. NaBH₄ 농도가 낮을 때는 낮은 온도(30, 40 °C)에서도 겔 형성이 안 되어 수소 수율의 차이가 없었다. 그러나 NaBH₄ 농도가 20, 25 wt%에서는 낮은 온도에서 겔 형성에 의해 수소 수율이 낮고 온도상승하면 겔 형성이 잘 안되기 때문에 수소 수율이 상승한 것이다.

NaBH₄ 안정화제로 사용되는 NaOH 농도 증가에 따라가 겔 형성이 잘되어 수소 수율이 약간 감소하였다.

겔 형성 물질을 분석한 결과 NaBO₂·2H₂O, NaB(OH)₄·2H₂O, NaB(OH)₄ 등이었는데 이들은 NaBO₂보다 물을 많이 소모하여 에너지 밀도를 감소시킴으로 겔 형성이 안되는 조건에서 NaBH₄ 가수분해반응이 진행되어야 함을 나타냈다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부의 21C 프론티어 연구개발 사업인 고효율 수소 제조·저장·이용 기술개발사업단의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Liu, B. H. and Li, Z. P., "A Review: Hydrogen Generation from Borohydride Hydrolysis Reaction," *J. Power Sources*, **187**, 527-534(2009).
2. Freedom CAR and Fuel Technical Partnership: Technical goals, <http://www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/about/partnerships/freedomcar/index.shtml>.
3. Gilson, P., Monteleone, G. and Prosini, P. P., "Hydrogen Production from Solid Sodium Borohydride," *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 929-937(2009).
4. Sim, W. J., Jo, J. Y., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "Study on the Stability of NaBH₄ Solution during Storage Process," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(3), 322-326(2010).
5. Eom, K. S., Cho, K. W. and Kwon, H. S., "Effects of Electroless Deposition Conditions on Microstructures of Cobalt-phosphorous Catalysts and Their Hydrogen Generation Properties in Alkaline Sodium Borohydride Solution," *J Power Sources*, **180**, 484-490(2008).
6. Jeong, S. U., Cho, E. A., Nam, S. W., Oh, I. H., Jung, U. H. and Kim, S. H., "Effect of Preparation Method on Co-B Catalytic Activity for Hydrogen Generation from Alkali NaBH₄ Solution," *Inter. J. of Hydrogen Energy*, **32**, 1749-1754(2007).
7. Lee, J. Y., Kong, K. Y., Jung, C. R., Cho, E. A., Yoon, S. P., Han, J. H., Lee, Y. G. and Nam, S. W., "A Structured Co-B Cat-

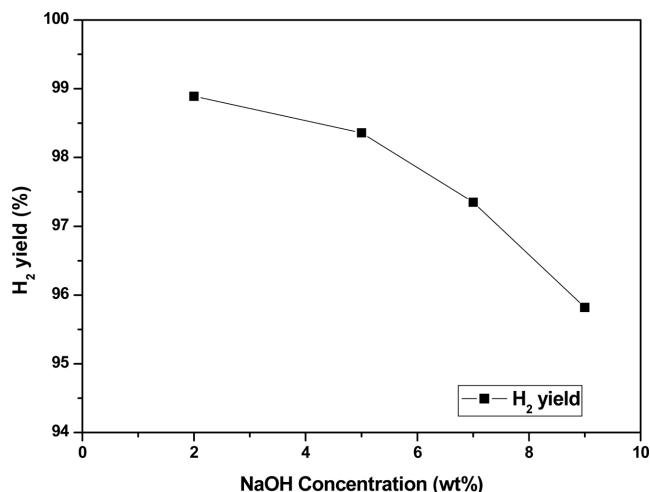


Fig. 7. The effect of NaOH concentration on the hydrogen yield of NaBH₄ hydrolysis reaction with NaBH₄ 20 wt% at 40 °C.

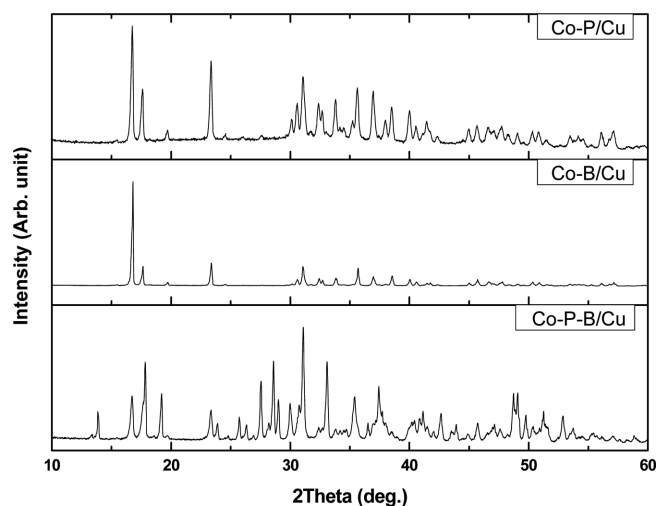
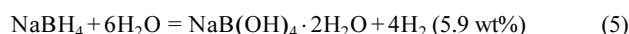
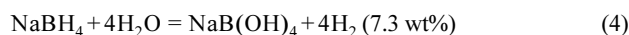
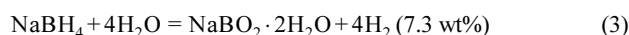
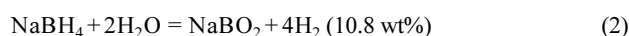


Fig. 8. XRD spectra of gels formed after NaBH₄ hydrolysis reaction with various catalysts.

·2H₂O를 Co-P-B 촉매는 NaBO₂·2H₂O, NaB(OH)₄·2H₂O, NaB(OH)₄가 형성된 것으로 나타났다. 이들 부산물들이 생성될 때 반응물로서 물까지 포함시킨 수소 수율을 계산하면 아래 식들에 보인 것과 같다.



NaBO₂·2H₂O, NaB(OH)₄·2H₂O, NaB(OH)₄가 부산물로 생성되면 NaBO₂만 생성되는 반응에 비해 물이 2배에서 3배 소모되므로 수소 수율이 약 1/2까지 감소할 수 있다. 이동형 연료전지에서는 물도 연료로서 생각되어야 하기 때문에 이들 부산물이 생성되는 반응에 의한 수소발생은 없어야 한다. 즉 겔 형성 반응이 진행되지 않아야 하고, 그래서 고농도 NaBH₄ 농도인 20~25 wt% 이상에서는 40~60 °C 이상의 온도에서 반응시켜야 함을 보인 것이다.

- alyst for Hydrogen Extraction from NaBH₄ Solution," *Catal. Today*, **120**, 305-310(2007).
8. Xu, D., Dai, P., Guo, Q. and Yue, X., "Improved Hydrogen Generation from Alkaline NaBH₄ Solution Using Cobalt Catalysts Supported on Modified Activated Carbon," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 7371-7377(2008).
 9. Krishnan, P., Yang, T. H., Lee, W. Y. and Kim, C. S., "PtRu-LiCoO₂-an Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Solutions," *J. Power Sources*, **143**, 17-23(2005).
 10. Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T. and Petillo, P. J., "A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**(10), 969-975(2000).
 11. Jeong, S. U., Kima, R. K., Cho, E. A., Nam, S. W., Kim, H. J., Oh, I. H., Hong, S. A. and Kim, S. H., "A Study on Hydrogen Generation from NaBH₄ Solution Using the High-performance Co-B Catalyst," *J. Power Sources*, **144**(1), 129-134(2005).