Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2015. 6), Vol. 26, No. 3, pp. 271~277
DOI: http://dx.doi.org/10.7316/KHNES.2015.26.3.271
ISSN 1738-7264
eISSN 2288-7407

고농도 과산화수소와 수소화물의 지속적인 반응에 대한 연구

서성현†
국립한밭대학교 기계공학과

Feasibility of Energy Generation from Chemical Reaction between Hydrogen Peroxide/Hydride

SEONGHYEON SEO†
Department of Mechanical Engineering, Hanbat National University, Daejeon, 305-719, Korea

Abstract >> The present paper discusses about noble idea on various reactions including hydrides, hydrogen peroxide and nano-sized metal powders, which do not emit toxic materials as well as carbon dioxide. Here in this paper, the very first-ever concept that heat energy can be generated from the direct reaction between sodium borohydride and hydrogen peroxide is presented. Sodium hydride as fuel can supply hydrogen reacting with oxygen provided by the decomposition of hydrogen peroxide solution. Solid sodium borohydride can be resolved in water and treated as liquid solution for the easy handling and the practical usage although its solid powder can be directly mixed with hydrogen peroxide for the higher reactivity. The thermodynamic analysis was conducted to estimate adiabatic reaction temperatures from these materials. The preliminary experiment on the reactions conducted using sodium borohydride powder and hydrogen peroxide water solution revealed that the self-propagating reaction can occur and that its reactivity increases with an increase of hydrogen peroxide concentration.

Key words : Hydrogen(수소), Hydride(수소화물), Hydrogen Peroxide(과산화수소), Non-Toxic(무독성), Reaction (반응), Adiabatic Reaction Temperature(단열 반응 온도)

1. 서 론

현재 세계는 각 나라마다 폭발적으로 증가한 에너지 수요를 충족하기 위해 에너지 확보에 총력을 기울이고 있다. 대표에너지로 분류되는 전기의 경우 약 84%가 화석연료에서 얻어지고 있으며, 화석연료 생산에 필요한 원유의 가격은 해마다 상승하고 있다. 또한 급격한 에너지 소비 증가로부터 기인한 환경오염 문제 또한 심각하다. 탄화수소로 이루어진 화석연료의 연소 반응 시 미연 탄화수소, 일산화탄소, 산화질소 등의 환경오염 물질이 배출된다. 게다가 화석연료 연소 시 필히 발생하는 이산화탄소는 지구 온난화의 주범이 되는 가스로 이를 줄이기 위해서는 근본적으로 탄화수소 연소반응을 줄여나가는 것이 필요하다. 탄화수소와 달리 독성 배기가스와 이산화탄소를 발생시키지 않으면서 연소반응을 통해 에너지를 발생할 수 있는 연료는 연소생성물로 물을 배출하는 수소가 유일하다. 수소는 단위 킬로 그램당 에너지 발생량이 143 MJ로서 천연가스가 53.6 MJ인

†Corresponding author : shseo@hanbat.ac.kr
Received : 2015.5.31 in revised form : 2015.6.23 Accepted : 2015.6.30
Copyright ⓒ 2015 KHNES

것에 비해 2.7배 크며 일반적인 탄화수소 연료에 비해 약 3배 정도의 단위 질량 당 에너지 발생량을 보인다[1]. 그러나 수소는 상압에서 끓는점(-252.87°C)과 밀도(0.08988 g/liter)가 매우 낮아, 탄화수소 연료와 비교했을 시 동일한 총 에너지 생성량에 필요한 연료 저장 부피가 매우 크다[2]. 따라서 수소의 저장 밀도를 높이기 위해서는 압력을 높이거나 저장 온도를 낮춰서 수소를 액화상태로 만들어야 하는 어려움이 따른다. 수소를 저장하는 방법 중의 하나로 상온, 상압 상태에서 수소와 다른 원소나 물질을 결합시켜 수소화물 즉 하이드라이드(hydride 또는 complex hydride)상태로 저장하는 방법이 있다[3]. 미국 에너지부가 설정한 상용 수소저장물질의 성능 목표에 의하면 60~120°C에서 반복해서 6.5 wt%의 수소를 저장하고 배출할 수 있어야 한다[2]. 수소를 저장하는 물질로 많은 연구가 진행되고 있는 것들로는 탄소구조(carbon structure), 금속, 합금, intermatallic 혼합물 등이 있다[4]. 그리고 요사이 각광받는 물질로는 경합금(light metal alloy)을 이용하는 방법이 있다.

수소를 sodium, lithium 또는 beryllium과 같은 원소과 결합하여 저장하는 에너지 물질에 대한 요구가 있는데 리튬 보로하이드라이드($LiBH_4$)와 소듐 보로하이드라이드($NaBH_4$)는 수소 저장 물질로서 효용가치가 있는 것으로 판단된다.

이와 같은 물질 중에서 Schlesinger 등[5]이 1953년에 수소 발생을 위해 소듐 보로하이드라이드를 사용하는 것에 대한 논문을 발표한 이후로 본 물질에 대한 관심이 지속적으로 있어왔다. Table 1에는 본 물질에 대한 주요 특성을 나열하였다.

Table 1 Major Features of Hydrides[6]

Hydride	$NaBH_4$	$LiBH_4$
Formula H_2 wt%	10.5	18.2
Reaction yield H_2 wt%	10.8	13.8
Reaction	hydrolysis	hydrolysis
Density (g/cm^3)	1.07	0.66
Heat of reaction (kJ/mol H_2)	-80	-90

여러 종류의 수소저장물질 중에서 금속과 결합하여 금속 수소화물(aluminum borohydride, beryllium borohydride, lithium borohydride, and gallium borohydride)을 생성하는 것이 안정성과 저장성에 있어서 장점을 갖는 것으로 파악된다.

여러 종류의 수소화물 중에서도 나트륨, 보륨과 결합한 소듐 보로하이드라이드($NaBH_4$, sodium borohydride or sodium tetrahydridoborate)에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[7]. 상온, 상압에서 분말상태나 결정상태로 존재하는 소듐 보로하이드라이드는 10.8 wt%의 수소저장용량을 가지고 있으며 물에 용해된 상태로 저장할 수 있기 때문에 연료로서의 공급 특성이 우수하다[8,9]. 소듐 보로하이드라이드에 대한 국내외 연구는 연료 전지 작동에 필요한 수소를 공급하는 물질로의 효용성에 대한 많은 연구가 이루어졌으나, 소듐 보로하이드라이드를 에너지 생성 연소 반응을 위한 연료로 직접 활용하는 것에 대한 연구는 전무한 실정이다[10,11].

연소과정에서 공기를 산화제로 사용할 시 불가피하게 발생하는 산화질소 생성을 근본적으로 억제하기 위해서는 공기 대신에 순수 산소를 사용하는 것만이 대안이 될 수 있다. 산소를 상온에서 안전하게 저장하는 과산화수소(H_2O_2, hydrogen peroxide)는 가격이 저렴하며 무독성 물질을 배출하여 친환경 연료로 사용될 수 있다. 여태까지 과산화수소에 대한 연구는 분해 반응(decomposition reaction)에 의한 열에너지 활용에 대해 중점적으로 이루어졌다. 수소 배출 물질과 산소 배출 물질의 화학 반응율을 증가시키기 위한 첨가 물질로 알루미늄, 붕소, 마그네슘의 나노크기 입자를 활용할 수 있는데 이와 같은 나노 물질은 물과 함께 격렬하게 반응하는 성질을 가지고 있다. 본 논문에서 관심을 갖는 물질을 Table 2에 정리하였다[12,13]. 따라서 본 논문에서는 수소화물(hydride)과 과산화수소를 직접적인 화학반응을 통해 열에너지를 발생시키는 방법에 대해 논하고자 하였다.

Table 2 Materials of Interest for the Present Study

Material	Reaction	Features
Alumi-num	$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$	-Excessive heat release due to high energy density and heat of combustion -Abundant reserves -Low sensitivity and combustion products are chemically stable and non-toxic
Magne-sium	$Mg + H_2O \rightarrow MgO + H_2$	-Similar to aluminum
Sodium Boro-hydride	$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2$ (ΔH=-218kJ/k mol)	-Dissolve in water at an ambient condition (55 g/100 mL) -Deliquescence -Chemically stable and alkaline -Reducing and environment-friendly -Produce hydrogen and heat through catalyst-assisted hydrolysis
Hydro-gen Peroxide	$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$	-Environmentally, very clean -Can be stably stored as liquid at an ambient condition -Production of 0.471 kg of oxygen per 1 kg of H_2O_2

2. 관심 물질

2.1 소듐 보로하이드라이드

소듐 보로하이드라이드는 다음과 같은 가수분해 반응을 통해 수소를 방출한다. 본 반응은 발열 반응으로 수소 1 mole당 54.5 kJ의 에너지를 발생한다.

$$NaBH_4+2H_2O \rightarrow NaBO_2+4H_2 \quad (1)$$

이때 발생하는 소듐 메타보레이트($NaBO_2$, sodium metaborate)는 무독성의 물질로 MgH_2나 Mg_2Si와 고압 수소 분위기에서 $NaBH_4$로 환원될 수 있는 특성이 있다[14]. 소듐 보로하이드라이드는 완전반응 혼합물에서는 수소 발생율이 10.8 wt%에 이른다. 그러나 소듐 보로하이드라이드로 만들 수 있는 수용액의 최대 농도는 25 wt%에 해당하기 때문에 액체 상태를 활용하여 최대로 가능한 수소 발생량은 5.2 wt%로 줄어든다. 실제로 소듐 보로하이드라이드를 이용해서 만들 수 있는 최대 농도는 23°C에서 약 35 wt%에 이르지만 그 이전에 가수분해 반응 부산물로 형성되는 sodium borate가 clogging등의 문제를 야기하여 실제로는 최대 25 wt% 정도까지 사용할 수 있다.

수소 발생량을 늘이기 위해서 나노 크기(<100 nm)의 알루미늄 입자와 물과의 반응을 통한 수소 생성에서 금속 보로하이드라이드를 추가하여 수소 생성율을 높이고자 하는 시도가 있었다[15]. 금속 보로하이드라이드 혼합물에 나노 사이즈의 알루미늄 가루를 섞으면, 화학반응이 촉진되어 수소 생성을 위해 소듐 보로하이드라이드 수용액에 지속적인 반응에너지 공급 또는 촉매가 필요하지 않게 된다. 동일 연구자에 의해 수행된 좀 더 심화된 실험결과에 의하면, 알루미늄 또는 마그네슘과 같은 금속 물질 입자를 이용하여 수소화물과 물로부터 수소 생성율을 약 7 wt%까지 증가시킬 수 있는 것으로 밝혔다[12].

2.2 과산화수소

과산화수소(H_2O_2)는 다음과 같은 분해반응(decomposition reaction)을 통해 물과 산소를 배출한다.

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2 \quad (2)$$

따라서 과산화수소는 연소 반응에 있어서 산화제 공급원으로 사용될 수 있다. 과산화수소를 산화제로 적용하여 다른 물질과의 반응에 대한 연구로 과산화수소를 산화제로 나노사이즈(d=38nm)의 알루미늄 입자를 연료로 적용하여 점화에너지를 가해 발생하는 연소 특성을 살펴본 연구가 있다[13]. 물 100% 대신 과산화수소 수용액 32 wt%을 사용해서 알루미늄 나노입자와 혼합하여 연소 반응을 일으켰을 시 연소율이 순수 물의 경우 9.58 cm^3/s에서 58.2 cm^3/s까지 6배 이상으로 급격하게 증가함을 확인하였다. 32 wt% 이상 농도의 과산화수소 수용액은 시험관이 손상되는 이상 연소 반응 발생으로 실험이 진행되지 않았는데 과산화수소가 연소 반응 현상에 큰 영향을 미

치고 있음을 보였다.

이와 같이 본 논문에서는 가수 분해에 의해 수소를 발생시키는 소듐 보로하이드라이드와 분해 반응을 통해 산소와 물을 배출하는 과산화수소를 직접 반응시켜 동력 생산을 위한 열에너지를 생성하는 메커니즘에 대한 고찰을 수행하였다.

3. 고 찰

3.1 아이디어

앞에서 언급한 것과 같이 소듐 보로하이드라이드의 수소 배출과 과산화수소의 산소 배출에 따른 발열 반응과 수소 연소를 통한 연소열 발생으로 연속적인 열에너지 생성 메커니즘의 아이디어를 도출하였다. 본 메커니즘의 구성과 관련 반응식을 Fig. 1에 나타내었다. 고체상태의 $NaBH_4$를 물과 혼합하여 수

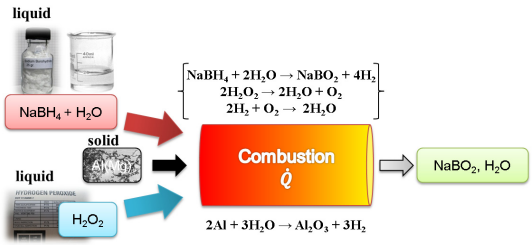

Fig. 1 Reactions Involved in the Idea of the Present Study

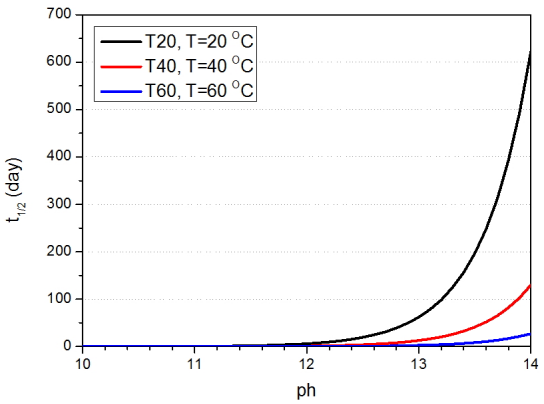

Fig. 2 Variations of Half-time as a Function of pH at Three Different Liquid Temperatures

용액상태로 반응에 참여시켰을 때 공급 등의 취급이 용이하다. 그러나 수용액상태의 $NaBH_4$는 상온상태에서 자발적으로 수소를 배출하게 되는데 이를 억제하기 위해서 수용액을 알칼리 성질을 띠도록 하면 이를 억제할 수 있다. Fig. 2에 세 가지 온도 조건에서 pH변화에 따른 $NaBH_4$의 수소배출 반감기를 도시하였다[9].

3.2 열역학 분석

3.2.1 물성치

앞에서 제시한 반응메커니즘에 대한 기초적인 특성을 파악하기 위해 $NaBO_2$등과 같은 보레이트 결정화 물질과 연소 반응을 통해 생성되는 기체물질에 대한 엔탈피 계산을 위해 NIST의 데이터를 이용하여 비열 정보를 구축하였다[16]. 관심 물질을 적용하여 에너지 생성 메커니즘을 파악하기 위해서는 우선 열역학적 분석이 이루어져야 한다. 열역학적 분석은 엔탈피의 차이를 이용한 열 발생에 관한 것이므로 적용하고자 하는 각 물질의 엔탈피 정보를 확보해야 한다. 소듐 보로하이드라이드, 소듐 보레이트등과 같은 결정화 물질과 연소 반응을 통해 생성되는 기체물질에 대한 엔탈피 계산을 위해 NIST의 데이터를 이용하여 비열 정보를 구축하였다[16].

본 연구에서는 THERMO[17]라는 상용 프로그램을 사용하여 열역학적 분석을 수행하였다. 우선 본 프로그램을 활용하기 위해서는 비열을 온도의 함수로 나타낸 정보가 필요하다. 결정화된 $NaBH_4$에 대한 온도에 따른 비열 값 변화는 NIST 웹 사이트를 통해 파악하였다. 본 값을 이용하여 Fig. 3에서와 같이 회귀분석을 실시하여 비열의 온도 함수를 구하였다. 동일한 전처리 분석을 $NaBO_2$에 대해서도 실시하였으며 그 결과는 Fig. 4에서 도시한 것과 같다[16].

위에서 열거한 물질을 활용하여 Fig. 1에서 도시한 것과 같이 이산화탄소와 기존의 독성 배기물질을

전혀 배출하지 않는 에너지 발생 메커니즘을 구현할 수 있으며, 이와 같은 메커니즘에 대한 연구는 저자의 확인에 의하면 여태까지 보고된 바가 없다. 본 연구는 수소저장 물질과 산소 저장물질을 액체 상태에서 직접 반응시켜 열에너지를 얻고자 하는 시도로부터 출발하였으며, 촉매 도움 없이 연속적인 반응을 지속시킬 수 있도록 하는 것이 본 연구의 궁극적인 목표이다.

3.2.2 단열 반응 온도

$NaBH_4$, H_2O_2, 그리고 물을 포함한 완전 화학 반응식은 다음과 같다.

$$NaBH_4+2H_2O+4H_2O_2 \rightarrow NaBO_2+8H_2O \quad (3)$$

실제 연소를 위해서는 결정화 상태의 $NaBH_4$를 물에 용해시킨 후 액상의 과산화수소와 반응을 시켜야 하기 때문에 위의 식과 같은 완전 화학 반응식에 의한 반응물 조합이 얻어질 수 없다. 소듐 보로하이드라이드는 물에 녹는데, 이때 물 용해도로는 섭씨 25도의 물 100mL에 55 g의 소듐 보로하이드라이드가 녹는다. 90 wt%이상의 과산화수소를 High Test Peroxide (HTP)라 하며, 100%의 과산화수소를 사용하였을 때 물에 용해시킨 수소화물과의 반응에 따른 발생하는 단열 반응 온도를 Fig. 5에 나타내었다. 최대 단열 반

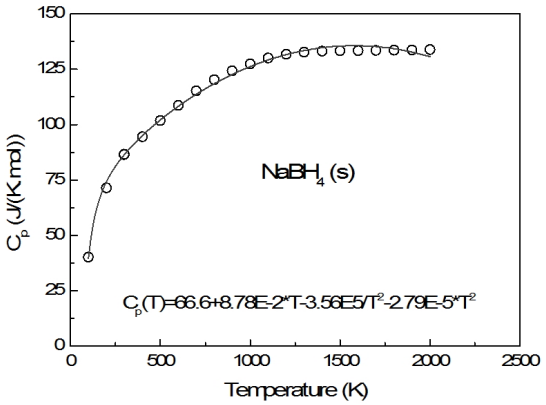

Fig. 3 Specific Heat of $NaBH_4$ as a Function of Temperature

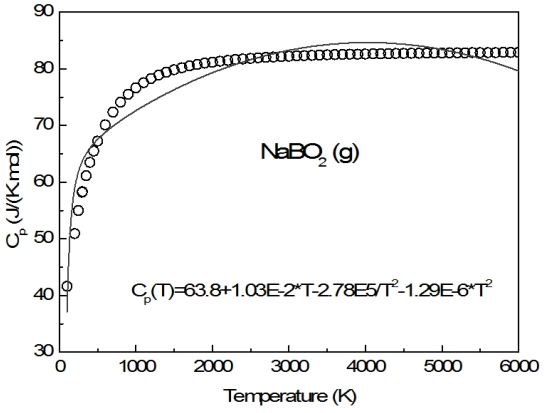

Fig. 4 Constant Pressure Specific Heat of $NaBO_2$ as a Function of Temperature

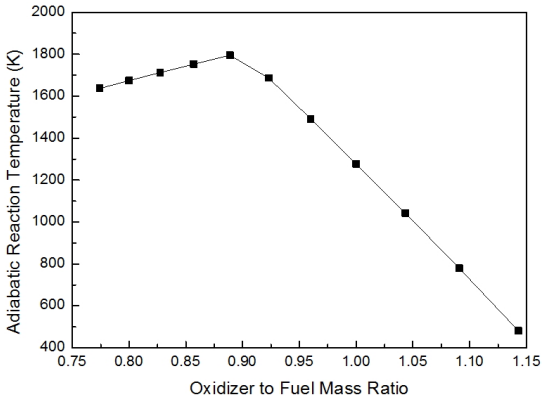

Fig. 5 Adiabatic Reaction Temperature as a Function of Oxidizer to Fuel Ratio

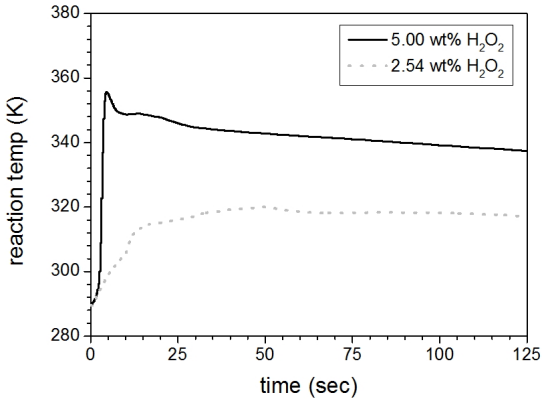

Fig. 6 Temporal Variations of Reaction Temperature for Two Different Concentrations of Hydrogen Peroxide

응 온도가 발생하는 조건은 $NaBH_4$를 연료로 100%의 과산화수소를 산화제로 보았을 시에 질량 혼합비가 0.89일 때 생성물의 온도가 1795 K까지 상승한다.

3.2.3 기초 실험 결과

소듐보로하이드라이드와 과산화수소 수용액간의 반응 특성을 살펴보기 위해 고체가루 상태의 소듐보로하이드라이드(1.05 g)와 두 가지의 서로 다른 농도를 갖는 과산화수소 수용액(1.00 g)과의 반응 특성을 실험을 통해 Fig. 6에서와 같이 살펴보았다[18]. 본 그림에서 확인할 수 있듯이 동일량에 대한 과산화수소 함유량이 많을수록 발생하는 열에 의한 온도 변화가 급격해짐을 알 수 있으며, 이로써 과산화수소 농도를 높였을 때 본 메커니즘을 실용적인 열에너지 발생에 적용할 수 있다는 가능성을 보여준다 할 수 있다.

4. 맺음말

열에너지를 생성하며 이산화탄소와 독성배기 가스를 전혀 배출하지 않는 새로운 개념의 반응메커니즘에 대한 아이디어와 관련 내용을 본 논문에서 수록하였다. 수소화물(hydride)의 한 종류인 소듐보로하이드라이드($NaBH_4$)를 연료로, 과산화수소를 산화제로 활용하여 무독성 친환경 물질인 $NaBO_2$와 물만을 배출하는 열에너지 생성 메커니즘에 대한 개념연구를 실시하였다. 생성물과 반응물의 엔탈피 합계를 이용한 열역학적 분석에 의하면 최대 1795 K를 갖는 생성물이 발생하며, 이와 같은 메커니즘을 활용하여 열에너지 발생에 실제로 활용 가능한지에 대한 정확한 판단을 위해서는 실제 실험을 통한 반응속도 등을 확인하는 추가 연구가 필요하다. 또한 수소발생율을 높이기 위해 고체상태의 하이드라이드를 반응에 직접 투입할 시에 고체 가루를 원활하게 공급할 수 있는 방법에 대한 연구 또한 필요할 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 2013년도 한밭대학교 교내학술연구비의 지원을 받았음.

References

1. K. Mazloomi, and C. Gomes, “Hydrogen as an energy carrier: prospects and challenges”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, No. 5, 2012, pp. 3024-3033.
2. B. Sakintuna, F. Lamaridarkrim, and M. Hirscher, “Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, No. 9, 2007, pp. 1121-1140.
3. V. Guther, and A. Otto, “Recent developments in hydrogen storage applications based on metal hydrides”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 293-295, 1999, pp. 889-892.
4. E. David, “An overview of advanced materials for hydrogen storage”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 162-163, 2005, pp. 169-177.
5. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra, and E. K. Hyde, “Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 75, 1953, pp. 215-219.
6. E. Fakioğlu, Y. Yürüm, and T. Nejat Veziroğlu, “A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29, 2004, pp. 1371-1376.
7. D. M. F. Santos, and C. A. C. Sequeira, “Sodium borohydride as a fuel for the future”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, 2011, pp. 3980-4001.
8. R. K. Kim, S. U. Jung, E. H. Park, and S. H. Kim, “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 Chemical Engineering, Vol. 10, No. 2, 2004, pp. 1875-1878.

9. J. Larminie, and A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd, 2003.
10. D. I. Park, and T. G. Kim, "Hydrogen generation from $NaBH_4$ hydrolysis on Co-Ni-P-B/Ni foam catalyst", *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 21, No. 5, 2010, pp. 383-389.
11. K. W. Cho, K. S. Eom, and H. S. Kwon, "Development of porous Co-P catalyst for hydrogen generation by hydrolysis $NaBH_4$", *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 17, No. 4, 2010, pp. 448-453.
12. E. Shafirovich, V. Diakov, and A. Varma, "Combustion-assisted hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen generation", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, 2007, pp. 207-211.
13. J. L. Sabourin, G. A. Rishab, R. A. Yetter, S. F. Son, and B. C. Tappan, "Combustion characteristics of nanoaluminum, liquid water, and hydrogen peroxide mixtures", *Combustion and Flame*, Vol. 154, 2008, pp. 587-600.
14. Y. Kojima, and T. Haga, "Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 28, 2003, pp. 989-993.
15. E. Shafirovich, V. Diakov, and A. Varma, "Combustion of novel chemical mixtures for hydrogen generation", *Combustion and Flame*, Vol. 144, 2006, pp. 415-418.
16. NIST-JANAF Thermochemical Tables, NIST, 2000, http://kinetics.nist.gov/janaf/
17. Rodney Jones, and Wolfgang Meihack, THERMO software, Version 2.10, 1997.
18. S. Seo, H. Lee, K. Na, and Y. Park, "Study on sustainable reaction between sodium borohydride and hydrogen peroxide solution", *2012 KSPE Fall Conference Proceeding*, pp. 785-788, Yeosu, 2012.