

NaBO₂의 NaBH₄로의 재생

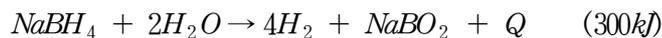
박은희, 박기태, 정운호, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Recycling of Sodium metaborate to Sodium borohydride

Eun Hee Park, Ki Tae Park, Un Ho Jung, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineerig, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

소듐 보로 하이드라이드(NaBH₄)는 10.6 wt. %의 수소를 포함하고 있는 물질로 이를 용액 상태로 이용할 경우 9.3 wt.%의 수소를 저장할 수 있다. 다른 수소 저장 합금과 달리 NaBH₄는 상온에서 매우 안정하며, 촉매를 이용하여 수소 발생을 조절할 수 있다. 수소 발생에 사용되는 촉매는 루테튬(Ru)[1]과 같은 귀금속뿐만 아니라 코발트(Co)[2], 니켈(Ni)[3] 등도 수소 발생에 활성을 갖고 있다. 소듐 보로 하이드라이드의 수소 발생 반응은 다음과 같다[4].



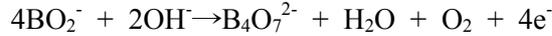
소듐 보로 하이드라이드의 수소 저장 매체로 이용하기 위하여 해결하여야 할 사항으로는 원료의 매장량이 한정되어있어, 소듐 보로 하이드라이드의 가격이 비싸다는 점이다. 수소 발생이후 부산물로 생성되는 NaBO₂는 NaBH₄보다 용해도가 낮아 반응이후 결정으로 석출된다. 이러한 현상은 NaBH₄의 용해도에 영향을 주어 용액 내에서 수소 저장 능력을 저하 시킨다. 최근 NaBO₂의 재생에 관한 연구가 진행 중에 있다. 부산물의 재생은 고온 고압에서 진행되는 열화학적 방법[5]이나 물리 화학적 방법[6]으로 행해지고 있으나 이러한 방법은 에너지를 많이 소비하는 단점이 있다. 전기화학적 방법에 의한 재생 역시 제안 되었으나[7], 구체적인 데이터가 제시되어있지 않다. 본 연구에서는 상압 200 ~ 300 °C 조건에서 소듐 메타 보레이트를 소듐 보로 하이드라이드로의 재생을 시도 해 보았다.

본론

음이온 교환막으로 분리된 H-cell을 제작하여 삼 전극 실험을 진행하였다. 작동전극은 가로와 세로의 너비가 25 × 25 × 2.5 mm의 크기를 가진 순도 99.99 % 백금, 금, BDD (Boron-Doped Diamond) 그리고 팔라듐과 같은 귀금속을 사용하였고 상대전극으로는 50 × 80 × 25 mm 크기의 흑연을 사용하였다. 기준전극은 Hg/HgO, 0.1M NaOH (0.926V vs. NHE)를 사용하였다. 포텐티오스테트를 이용하여 순환전압전류법과 정전압법을 시행하였다. + 0.5V에서 + 2.5V까지 1mV s⁻¹의 속도로 순환전압전류법을 시행 하였고, 반응 피크가 관찰되면 그 전압을 고정시켜놓고 5시간동안 정전압법을 시행하여 반응을 유도하였다. 생성된 물질은 2차 증류수로 세척 후 50 °C 드라이 오븐에서 건조하여 XRD와 FT-IR 을 이용하여 분석하였다.

그림 1은 각 전극에 따른 일정전압 실험 결과를 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 BDD전극을 이용하였을 경우에만 + 1.54 V 위치에서 반응 피크가 관찰되었다. 그러므로 이 전압을 고정하여 일정전압 실험을 한 결과를 그림 2에 나타내었다. 각 전극에 따라 흐른 전류량에는 차이가 있지만 각 전극에서 모두 동일한 흰색 결정이 생성되었다. 이

결정의 XRD 분석 결과는 그림 3과 같다. 그림에서 알 수 있듯이 생성된 결정의 XRD 패턴은 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (보렉스)의 XRD 패턴과 일치하였다. 이 물질은 NaBO_2 보다 반응성이 높아 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 이용하여 NaBH_4 를 생성하는 방법에 대한 연구가 알려져 있다[8]. 전기화학적 반응에 의한 결과를 통하여 다음과 같은 반응식을 유추 할 수 있다.



전기화학적인 방법으로 생성된 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 과 염산, 질산, 황산을 이용하여 산의 종류를 달리하여 상온에서 반응시켰다. 그림 4는 XRD 분석결과를 보여주는데, 붕산(H_3BO_3)이 생성되었음을 알 수 있다.

생성된 H_3BO_3 와 메탄올을 1:3의 몰 비로 섞은 뒤 60 °C에서 24 시간 반응 시키면 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ 가 생성되며 마지막으로 이 물질에 NaH 를 첨가한 뒤 250 °C에서 20분간 반응 시키면 NaBH_4 가 생성된다. 이 공정을 통하여 부산물 NaBO_2 를 NaBH_4 로 재생할 수 있다. 그림 5에서 생성된 물질의 XRD패턴을 보여준다. 이를 이용하여 NaBO_2 에서 NaBH_4 가 생성 되었음을 확인 할 수 있다.

(double spacing)

결론

NaBO_2 20 wt.% 용액에 BDD, Pt, Pd 그리고 Au 전극을 이용하여 + 1.54 V의 일 정전압을 5 시간 인가하면, 전기화학 반응이 일어나 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 이 합성된다. 이때 BDD전극의 합성반응에 대한 활성이 가장 좋으며, Pt 전극은 물 분해반응과 합성반응의 경쟁에 의해 활성이 좋지 못하다. 붕산을 합성하고, 트리메틸 보레이트를 합성한 뒤 소듐 하이드라이드를 첨가하면 소듐보로하이드라이드가 생성된다.

감사

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구 개발 사업 (고효율 수소 에너지 제조, 저장, 이용 기술개발 사업단)의 연구 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. S. Janjua, N. C. Spencer, M. T. Kelly, P. J. Petillo, M. Binder, Int. J. Hydrog. Energy 25 (2000) 969.
- [2] S. U. Jeong, R. K. Kim, E. A. Cho, H.-J. Kim, I.-H. Oh, S.-A. Hong, S. H. Kim, J. Power Sources 144 (2005) 129.
- [3] D. Hua, Y. Hanxi, A. Xinping, C. Chuansin, Int. J. Hydrog. Energy 25 (2003) 1095.
- [4] H. I. Schesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra, E. K. Hyde, J. Am. Chem. Soc. 5 (1953) 215.
- [5] Y. Kojima, T. Haga, Int. J. Hydrog. Energy 28 (2003) 989.
- [6] Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, N. Morigazaki, S. Suda, J. Alloy Compd. 356-357 (2003) 469.
- [7] H. B. H. Cooper, U. S. Patent, US 3,734,842 (1973).
- [8] Z. P. Li, N. Morigazaki, B. H. Liu, S. Suda, J. Alloy Comd. 349 (2003) 232.

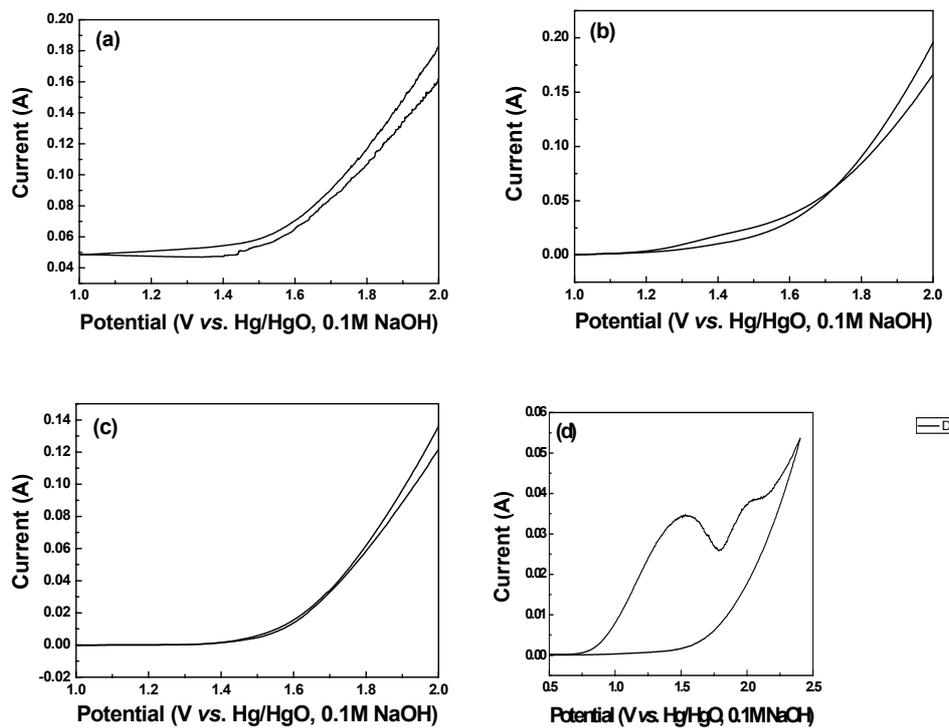


Figure 1. Cyclic voltammetry of (a) Pd, (b) Pt, (3) Au and (d) BDD(boron doped diamond) electrode; graphite as counter electrode, sweep rate of 1mV s^{-1} between + 1.0 V to + 2.0 V (vs. Hg/HgO) in NaBO_2 aqueous solution.

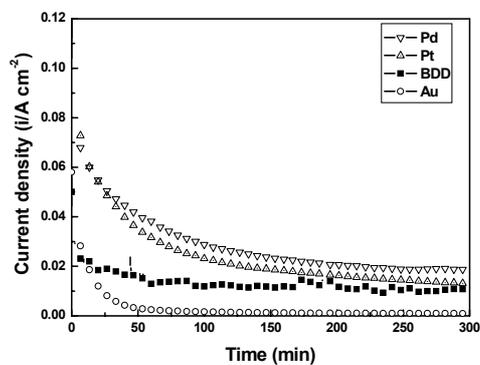


Figure 2. Current-time profile of Pd, Pt, BDD and Au electrode at applied potential of + 1.54 V (vs. H/HgO) and NaBO_2 solution of 20 wt. % for 5hours.

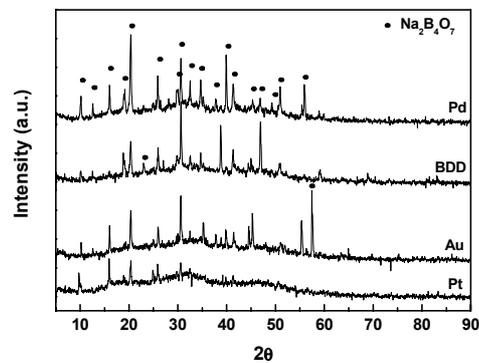


Figure 3. XRD analysis of electrochemical product from NaBO_2 aqueous solution of 20 wt. % for Pd, BDD, Au and Pt electrode at + 1.54 V(vs. Hg/HgO)

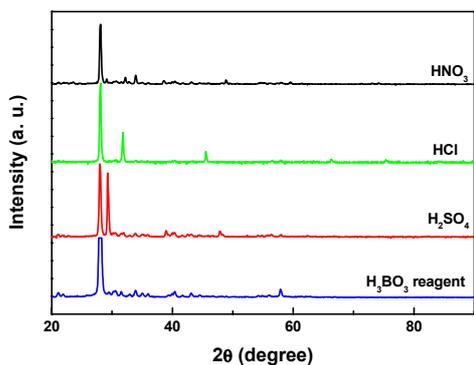


Figure 4. XRD pattern which is reacted with $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and some kind of strong acid such as HNO_3 , HCl and H_2SO_4 at room temperature.

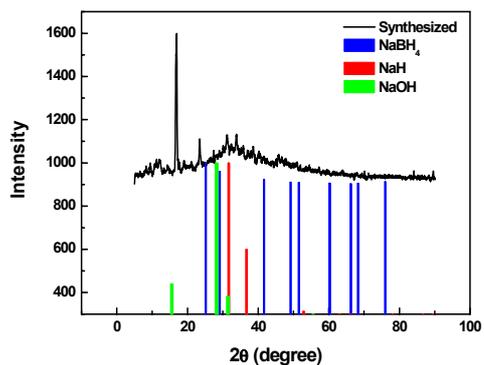


Figure 5. XRD pattern which is reacted with NaH and $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ at 250°C during 30minutes. The XRD shows the two compounds; NaBH_4 and NaOH .