

## 수소 발생을 위한 NaBH<sub>4</sub> 가수분해반응의 부산물인 NaBO<sub>2</sub>의 결정 생성을 첨가제를 이용하여 억제하는 방법에 대한 연구

김려경<sup>1</sup>, 정성욱<sup>1</sup>, 박은희<sup>1</sup>, 김성현<sup>\*1</sup>  
 고려대학교 환경시스템공학과, <sup>1</sup>고려대학교 화공생명공학과  
 (kimsh@korea.ac.kr\*)

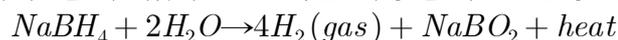
### A Study on Additives to Control the Formation of Sodium Metaborate : the By-product of NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis for Hydrogen Generation

Ryeo Kyoung Kim, Sung Uk Jung<sup>1</sup>, Eun Hee Park<sup>1</sup>, Sung Hyun Kim<sup>\*1</sup>  
 Department of Environmental System Engineering, Korea University,  
<sup>1</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University  
 (kimsh@korea.ac.kr\*)

#### 서론

화석 연료의 고갈과 화석연료가 사용함으로 인해 환경에 끼치는 악영향으로 인하여 새로운 대체에너지의 공급이 시급한 상황이다. 이러한 이유로 최근에는 수소를 이용하여 부산물로 물을 내놓는 연료전지에 대한 연구가 활발히 진행 되고 있다. 그러나 액화 수소나 수소 가스는 이동이나 저장을 하는데 있어 매우 불안정하고 폭발성이 강하다. 또한 휘발유나 기타의 다른 화석연료에 비해 부피나 질량측면에서 수소 저장 능력이 작기 때문에 수소의 저장과 공급 방법에 대한 연구가 시급한 실정이다.

NaBH<sub>4</sub>를 물과 가수분해 하여 수소를 발생 하는 반응은 이러한 요구를 모두 만족 시키는 수소 저장 방법이자 공급 방법 이라고 할 수 있다. 수소를 가스 상태로 저장하는 것이 아니기 때문에 매우 안정하며, 또한 액화 수소나 수소 가스를 저장하여 공급하는 방법에 비해 부피측면에서나 질량적인 측면에서 수소 저장능력이 뛰어나다. 또한 필요시에만 촉매를 이용하여 반응을 진행시켜 수소를 발생하기 때문에, 폭발이나 충격에 강한 수소 저장 및 공급 방법이라 할 수 있다. NaBH<sub>4</sub>를 이용한 수소 발생 반응은 다음과 같다.



이 반응은 self-hydrolysis 반응이기 때문에 이를 조절하기 위해서는 NaOH나 기타의 알칼리 물질을 이용하여 pH를 14이상으로 유지하여야 한다. pH 14이상에서는 자연적인 반응이 억제 되는데 이 때의 수소 발생 반응의 반감기는 다음과 같다.

$$\log t_{1/2} = \text{pH} - (0.034T - 1.92)$$

여기서  $t_{1/2}$ 는 반감기고 단위는 분(minutes)이며,  $T$ 는 온도를 단위는 K(Kelvin)이다. 식에서와 같이 반감기는 온도와 pH에 의존한다. 따라서 자연 발생을 억제하기 위해서는 pH를 14이상으로 유지해주고, 적절한 촉매를 이용하여 반응을 조절한다. 이러한 촉매 반응에 있어서 가장 큰 문제점 중의 하나가 NaBO<sub>2</sub>의 결정 생성이다. NaBH<sub>4</sub>의 용해도가 25℃에서 55g/(H<sub>2</sub>O 100g)인데 반하여 NaBO<sub>2</sub>의 용해도는 매우 낮다. 따라서 NaBO<sub>2</sub> 결정이 수용액 상태로 존재하는 것이 아니라, 고상으로 결정이 석출 된다. 이 결정 석출은 촉매 반응에 악영향을 끼친다. 촉매에 피독 현상을 일으킨다. 또한 촉매와 NaBH<sub>4</sub> 수용액과의 접촉을 저지함으로써 촉매가 반응에서 제 역할을 하지 못하게 된다. 촉매가 반응에 참여 하지 못함으로 NaBH<sub>4</sub>의 수소 발생 반응에서 수소의 발생 속도 조절할 수 없게 된다. 따라서 NaBO<sub>2</sub>의 결정을 억제하거나 제거하는 것은 NaBH<sub>4</sub>를 이용하여 수소를 공급하는 방법을 상용화시키는데 있어서 반드시 해결해야할 문제이다. 이러한 문제는 NaBH<sub>4</sub> 수용액에 첨가제를 투입함으로써 NaBO<sub>2</sub>의 용해도를 높이는 방법으로 쉽게 해결할 수가 있다. 첨가제

는 NaBO<sub>2</sub>의 용해도는 높여 NaBO<sub>2</sub>의 결정 석출은 억제 시키고, NaBH<sub>4</sub>의 용해도에는 영향을 끼치지 않거나 또는 NaBH<sub>4</sub>의 용해도를 향상시키는 물질이어야 한다. 본 연구에서는 NaBO<sub>2</sub>의 용해도를 높기 위해 첨가할 첨가제의 종류와 각각의 영향에 대해 알아볼 것이다.

## 본론

첨가제로는 glycerol, methanol, KD7(상용 계면활성제), acetonitrile, polyvinylpyrrolidone을 사용하였다. H<sub>2</sub>O에 NaOH 3wt%, 첨가제 0.1wt%~2wt%를 넣고 alkaline aqueous solution을 전체 100g을 만든다. 이 용액에 NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O를 60g~120g 넣고, 온도를 50~55℃를 유지하며 녹인다. NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O가 다 녹으면 온도를 서서히 낮추며 결정이 속출 되는 온도를 측정한다. NaBO<sub>2</sub>는 수화물형태로 존재하는데 온도에 따라 그 수화물의 형태가 달라진다. DSC결과를 보면, 일반 상온에서는 NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O의 형태로 존재하다가, 62.38℃에서 2개의 물분자가 떨어지면서 NaBO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O가 되고, 133.73℃에서 NaBO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 180.55℃에서 NaBO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O가 되고, 273.07℃에서 anhydrous NaBO<sub>2</sub>가 된다. 일반적으로 NaBH<sub>4</sub>를 이용하여 수소를 발생시키는 온도가 60℃이하이므로, 이러한 온도에서 NaBO<sub>2</sub>는 4수화물로 존재한다. 따라서 본 실험에서는 NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O를 이용하였으며, 이를 H<sub>2</sub>O에 녹이는 과정에서 2수화물로 변하는 것을 막기 위해 온도를 55℃이하로 유지하였다.

우선 5가지 첨가제를 0.1wt%씩 사용하여, 각각의 첨가제가 NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 결정 석출 온도에 끼치는 영향을 보기위한 실험을 시행하고, 이 실험에서 효과가 좋은 첨가제를 선택하여, 각각의 첨가제에 대해 첨가제의 농도를 세분화하여 첨가제의 농도라 결정 석출 온도에 끼치는 영향을 보기위한 실험을 시행하였다.

이러한 첨가제를 NaBH<sub>4</sub>를 이용한 수소 발생 반응에 이용하기 위해서는 첨가제들이 NaBH<sub>4</sub>의 용해도에 낮추거나 하는 부정적인 영향을 나타내면 안 된다. 따라서 이를 확인하기 위하여 NaBH<sub>4</sub> 용해도 실험은 부가적으로 수행하였다. 첨가제를 투입한 상태에서의 NaBH<sub>4</sub>용해도 실험은, 포화용액에 녹아 있는 NaBH<sub>4</sub>의 양을 측정하는 방법으로 실험하였다. H<sub>2</sub>O에 NaOH 3wt%와 첨가제를 넣고, 과량의 NaBH<sub>4</sub>를 넣어 25℃로 유지하면서 30분 이상 충분히 교반하여 용액을 포화상태로 만든다. 과량으로 첨가된 NaBH<sub>4</sub>를 걸러낸 후, 이 포화용액을 건조시켜, NaBH<sub>4</sub>의 용해도를 구한다. 용해도를 계산하는 방법은 다음과 같다. 이때 포화용액을 건조시킨 결정 속에 NaOH와 첨가제가 건조하면서 증발하거나 다른 물질들과 반응하지 않고, 초기 용액에 첨가된 양이 100% 건조한 결정에 존재한다는 가정 하에 계산하였다.

용해도 S는

$$S = \frac{(m_2 - m_0) - \frac{(a + b) \times (m_1 - m_2)}{100 - a}}{m_1 - m_2} \quad [\text{NaBH}_4 \text{ g/H}_2\text{O } 100\text{g}]$$

$m_0$  : 증발 용기의 질량,  $m_1$  : 용기 및 포화 용액의 질량,  $m_2$  : 건조후 증발 용기의 질량,  
 $a$  : NaOH의 농도 [wt%],  $b$  : 첨가제의 농도 [wt%]

NaBH<sub>4</sub> 용해도 실험에서 첨가제의 농도는 0.1wt%와 0.5wt%로, 알칼리 안정화 물질은 NaOH의 농도는 3wt%로 고정하여 시행하였다.

## 결론

5가지의 첨가제 glycerol, KD7, methanol, acetonitrile, polyvinylpyrrolidone을 각각 0.1wt%씩 이용하여 NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 60g, 80g, 100g의 결정 석출 온도를 비교한 실험 결과 그림 1을 보면, 아무것도 첨가하지 않은 것보다 5가지 모두를 첨가한 것이 결정 석출 온도가 낮다는 것을 확인 할 수 있다. NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O가 80g 일 때를 비교해보면, 첨가제를 첨가하였을 경

우에 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 낮은 온도에서  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 가 석출된 것을 확인할 수 있다. 적게는 polyvinylpyrrolidone 0.1wt%를 첨가한 경우가 약 5°C 정도, 많게는 methanol 0.1wt%를 첨가한 경우에 약 12°C 정도 낮은 온도에서  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 가 석출되었다. 이러한 결과는  $\text{NaBH}_4$ 를 이용한 수소 발생 반응에서, 첨가제를 넣은 경우에 부산물인  $\text{NaBO}_2$ 가 더 낮은 온도에서 석출되므로 동일한 온도 조건에서는 첨가제를 넣은 경우에  $\text{NaBO}_2$ 의 용해도가 높다는 것을 의미한다. 즉, 첨가제를 주입한 경우에  $\text{NaBO}_2$ 의 결정 석출을 지연시키는 효과를 가져 올 수 있다. 이는  $\text{NaBH}_4$ 를 이용한 촉매 반응에 있어서, 수소 발생 속도의 조절을 용이하게 하고, 촉매의 피독 현상을 예방할 수 있음을 의미한다.

또한 5 가지 첨가제 중에서, 효과가 좋은 methanol과 glycerol, acetonitrile에 대하여, 첨가제의 농도 조건을 세분화 하여  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 결정 석출 온도 실험을 비교한 결과를 그림 2, 3, 4에서 살펴볼 수 있다.

Glycerol의 경우 그림 2에서 볼 수 있듯이 첨가한 Glycerol의 양이 많은 수록  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 결정 석출 온도가 낮아지는 효과를 확인할 수가 있다. Acetonitrile의 경우 그림 3에서 확인할 수 있듯이,  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 양이 적은 구간에서는 acetonitrile을 많이 첨가할 수록  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 결정 석출 온도가 확연히 낮아진다. 그러나  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 양이 많은 구간에서는 acetonitrile의 농도가 증가하면  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 결정 석출 온도가 낮아지는 것은 하나 그 효과가 크게 향상되지는 않은 것을 확인할 수가 있다. 그림 4를 보면, methanol의 경우는  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 양이 많은 구간에서는 methanol의 양이 많을 수록  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 결정 석출 온도가 낮아지는 효과가 나타난다. 하지만  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 양이 적은 구간에서는 오히려 methanol의 양이 적을수록  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 결정 석출 온도가 낮아지는 역전 현상이 나타났다. 위의 결과들에서 알 수 유추할 수 있듯이,  $\text{NaBH}_4$ 를 이용한 수소 발생 반응 시에 첨가제를 이용하기 위해서는, 필요로 하는 수소의 양에 따라 반응 속도를 결정하고, 생성되는  $\text{NaBO}_2$ 의 양과 속도를 계산하여  $\text{NaBO}_2$  결정 생성 방지에 긍정적인 효과를 나타낼 수 있는 첨가제를 적절히 선택하는 것이 중요할 것이다.

첨가제를 넣었을 때  $\text{NaBH}_4$ 의 용해도에 끼치는 영향은 표 1에서 확인할 수 있다. 첨가제를 넣지 않고 NaOH를 3wt%만 투입하였을 때  $\text{NaBH}_4$ 의 용해도는 38.2g/(H<sub>2</sub>O 100g)이다. 첨가제를 넣었을 경우에도  $\text{NaBH}_4$ 의 용해도는 37.7~39.5g/(H<sub>2</sub>O 100g)이므로 첨가제가  $\text{NaBH}_4$ 의 용해도에는 큰 영향을 끼치지 않는 것을 확인할 수 있다. 따라서 위의 첨가제들을 이용하여  $\text{NaBH}_4$ 를 이용한 수소 발생 반응 부산물인  $\text{NaBO}_2$ 의 생성을 효과적으로 억제할 수 있다.

## 감사

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

## 참고문헌

1. Steven C. Amendola, Stefanie L. Sharp-Goldman, M. Saleem Janjua, Nicole C. Spencer, Michael T. Kelly, Phillip J. Petillo, Michael Binder, International Journal of Hydrogen Energy, 25(2000) 969-975
2. S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua, M.T. Kelly, P.J. Petillo and M. Binder, J. power Source, 85(2000) 186
3. Yoshitsugu Kojima, Tetsuaya Haga, International Journal of Hydrogen Energy, 28(2003) 989-993
4. Kreevoy, MM Jacobson, RW The rate of decomposition of  $\text{NaBH}_4$  in basic aqueous solutions. Ventron Alemboc, 15(1979) 2-3
5. S.Suda, Aqueous borohydride solutions, Handbook of Fuel cell Part 3, Wiley, (2003)

115-120

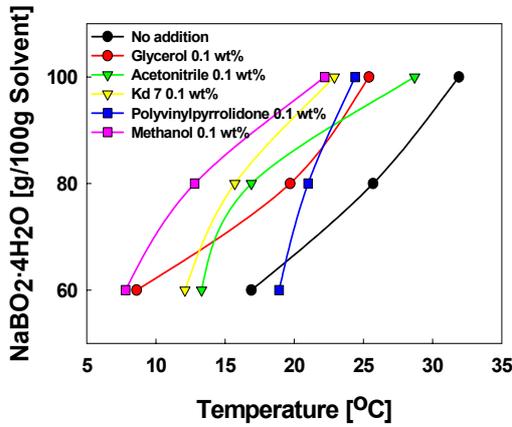


그림 1 . 첨가제 종류에 따른 NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 석출 온도

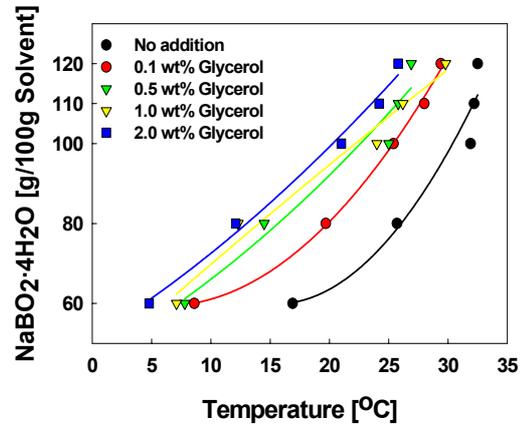


그림 2 . Glycerol 농도에 따른 NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 석출 온도

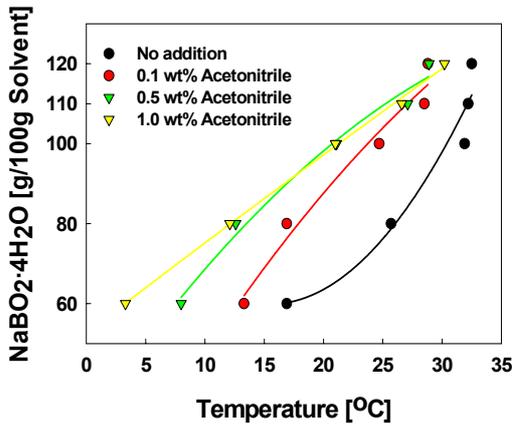


그림 3 . Acetonitrile 농도에 따른 NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 석출 온도

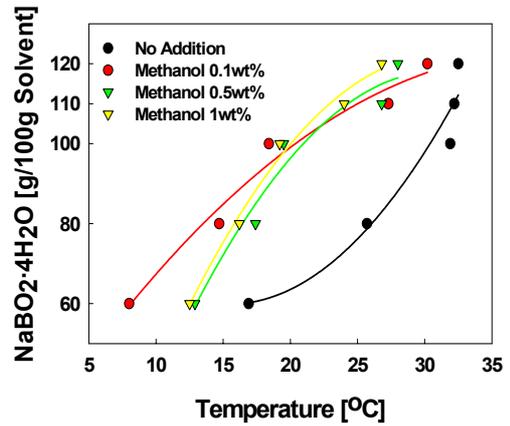


그림 4 . Methanol 농도에 따른 NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 석출 온도

표 1 . 첨가제의 종류와 농도에 따른 NaBH<sub>4</sub> 용해도 실험 결과

첨가제의 양	첨가제의 종류	용해도 (g NaBH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O 100g)	첨가제의 양	첨가제의 종류	용해도 (g NaBH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O 100g)
	무첨가	38.2		무첨가	38.2
0.1wt%	Glycerol	38.7	0.5wt%	Glycerol	38.6
	KD7	38.2		KD7	38.1
	Methanol	37.7		Methanol	39.5
	Acetonitrile	37.8		Acetonitrile	37.7
	Polyvinylpyrrolidone	38.1		Polyvinylpyrrolidone	37.7