

건습식 하이브리드 가수분해를 이용한 수소화붕소나트륨과 옥살산 이산화물 혼합물의 탈수소화 반응 연구

김지우 · 엄호선 · 정지훈[†]

경기대학교 화학공학과
16227 수원시 영통구 광교산로 154-42
(2024년 8월 16일 접수, 2024년 10월 21일 수정본 접수, 2024년 11월 5일 채택)

Dehydrogenation Reaction of Sodium Borohydride and Oxalic Acid Dihydrate Compound Using Dry-Wet Hybrid Hydrolysis

Jeewoo Kim, Hosun Aum and Jihoon Jung[†]

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16227, Korea

(Received 16 August 2024; Received in revised from 21 October 2024; Accepted 5 November 2024)

요 약

수소는 높은 에너지밀도를 가지는 청정에너지원으로써 다양한 연료전지의 연료로 사용된다. 본 연구에서는 수소 저장물질인 수소화붕소나트륨(SBH)과 옥살산 이산화물(OA·2H₂O)을 이용하여 물 없이 수소를 추출하는 건식 가수분해 반응을 진행시킨 후 미반응된 SBH와 소량의 물을 이용한 습식 가수분해 반응을 이용하여 추가로 수소를 추출하였다. 이와 같은 SBH와 OA·2H₂O를 이용한 건습식 하이브리드 가수분해 반응을 이용하여 최고 수율 6.5 wt%의 수소를 저온에서 빠르게 발생시킬 수 있었으며, 이는 기존 건식 가수분해 반응의 최대 수율 3.8 wt%에 비해 42% 만큼 증가한 결과이다.

Abstract – Hydrogen, with its high energy density, is used as a clean energy source in various fuel cells. In this study, we conducted a dry hydrolysis reaction using sodium borohydride (SBH), a hydrogen storage material, and oxalic acid dihydrate (OA·2H₂O) to extract hydrogen without water. Following this, we performed a wet hydrolysis reaction using unreacted SBH and a small amount of water to further extract hydrogen. By employing this dry-wet hybrid hydrolysis reaction with SBH and OA·2H₂O, we were able to rapidly generate hydrogen at a high yield of 6.5 wt% at low temperatures. This represents an increase of 42% compared to the maximum yield of 3.8 wt% from conventional dry hydrolysis reactions.

Key words: NaBH₄, Hydrolysis, Hydrogen, Oxalic acid dihydrate

1. 서 론

수소는 청정한 연료 또는 에너지 운반체로 단위 질량당 120 MJ/kg의 에너지 밀도로 화석연료에 비해 약 3배 높은 에너지 밀도를 가져 산소와 반응할 때 막대한 에너지를 방출할 수 있으며 환경 유해 부산물이 거의 생성되지 않는다는 장점으로 인해 신재생 에너지원으로 각광받고 있다[1-5].

에너지원으로써 수소가 각광받음에 따라 수소를 저장 및 운반하는

방안 또한 중요한 문제로 대두되고 있다. 포집된 수소를 상업적인 목적으로 저장 및 운반하기 위해서는 폭발성이 높은 수소 가스의 특성을 고려해야 한다[1]. 특히 연료전지로 구동되는 비행체 및 휴대용 기기의 작동에는 전통적인 액화, 압축 등의 물리적 저장 방식보다 훨씬 가볍고 높은 에너지 밀도를 가지는 저장 방식이 필요하다[6-9].

수소 저장 방법은 크게 압축 및 액체 수소 탱크와 같은 물리적 저장 방식과 흡착제 혹은 수소화물을 이용한 화학적 저장 방식으로 구분할 수 있다. 물리적 저장 방식은 탱크의 무거운 무게로 인해 에너지 밀도가 감소한다는 단점이 존재한다. 이에 반해 화학적 저장 방식 중에서도 수소화물을 이용한 방식은 물리적 저장 방식의 대안으로써 가벼우며 상온에서 안정하여 보다 선호된다[10].

수소화붕소나트륨(Sodium Borohydride, SBH)은 화학적 수소 저

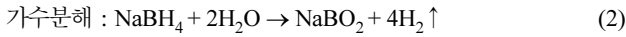
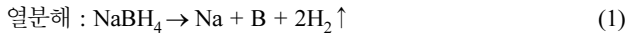
[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhjung@kgu.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.

장물질 중 하나로 10.6 wt%의 높은 수소 함량을 가진다[11]. 또한 열분해와 가수분해에 의해 분해되어 순수한 수소 가스를 생성할 수 있다[8]. SBH는 화학적으로 안정하고 저렴하며 탄소와 질소를 포함하지 않아 분해 시 CO와 NH₃와 같은 연료전지를 피독시키는 물질을 생성하지 않는다[12,13].

SBH의 열분해 반응과 가수분해 반응은 각각 과와 같다[14,15].



SBH의 열분해 반응은 400 °C의 고온에서 진행되기 때문에 연료전지의 정상 운전 조건과 양립할 수 없다[16]. SBH의 가수분해는 상온에서도 반응이 진행되어 열분해보다 비교적 쉽게 수소를 생산할 수 있다. 하지만 느린 반응속도와 폐수 발생, 용매의 무게 고려 시 수소 수율의 저하라는 단점이 존재한다.

특히 모바일 어플리케이션, UAV, 군용 이동식 연료전지 시스템 등 가벼운 무게를 요하는 이동형 연료전지 시스템에 SBH의 가수분해를 이용한 연료전지를 적용시키기 위해서는 반응물의 무게를 줄여 수율을 높여야 한다.

이러한 단점을 극복하기 위해 다양한 촉매를 이용한 SBH의 가수분해에 대한 연구가 활발하며, 물의 사용 없이 SBH를 가수분해시키는 건식 가수분해에 대한 연구 또한 진행되고 있다. 건식 가수분해는 수화물과 같이 반응 중 물을 방출하는 물질을 사용하여 SBH를 가수분해시키는 방식이다. 건식 가수분해에서 반응 중 물의 공급원으로 다양한 물질이 사용될 수 있으며, 최신 논문에서 의하면 그 중 붕산(Boric acid, BA)을 사용할 경우 150~250 °C의 반응 온도에서 2.12-3.95 wt%의 수율을 얻을 수 있다[17].

본 연구에서는 더 낮은 반응 온도와 더 높은 수율을 달성하기 위해 촉매이자 물의 공급원으로 옥살산 이수화물(Oxalic acid dihydrate, OA·2H₂O)을 선택했다. 선행적으로 보고된 바에 따르면 옥살산(Oxalic acid, OA)은 산촉매로 용매 내에서 SBH의 가수분해 탈수소 반응을 가속시키는 촉매 중 하나로 알려져 있다[18]. 옥살산과 물이 결합된 OA·2H₂O는 적절한 탈수 온도와 낮은 분자량을 가지고 있는 고체물질로 아래와 같이 별도의 물을 사용하지 않는 건식 가수분해에 적합하다[19].

Fig. 1은 OA·2H₂O를 이용한 건식 가수분해의 메커니즘을 나타낸다. OA·2H₂O는 약 60 °C 이하에서 물을 방출하고 방출된 물 분자로 SBH가 가수분해 된다[19]. 그러나 이 경우 과량의 OA·2H₂O를 사용하지 않으면 미반응된 SBH가 남게 되어 이론적인 최대 수소 발생량을 달성할 수 없다는 단점이 있다.

본 연구에서는 이를 극복하기 위해 Fig. 2에 나타낸 바와 같이

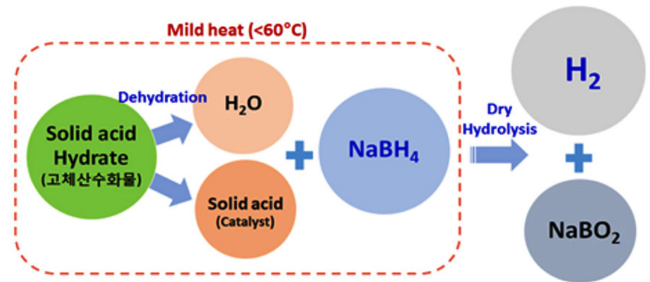


Fig. 1. Mechanism of dry hydrolysis of SBH-OA·2H₂O compound.

OA·2H₂O 내의 물 분자만을 이용한 건식 가수분해(Dry hydrolysis)와 추가적인 물 투입을 통한 습식 가수분해(Wet hydrolysis)의 두 방식을 결합한 건습식 하이브리드 가수분해를 새롭게 적용하였다. 이 방식을 통해 적정한 양의 촉매와 연료전지 등에서 생성되는 소량의 물만으로 SBH에 포함된 수소를 최대한 분리해 내하고자 하였으며, 이를 위해 SBH와 OA·2H₂O 반응물의 조성, 사용되는 물의 양, 수율 및 당량을 통해 최적조건을 제시하였다.

2. 실험

2-1. 사용 재료

혼합물 제조에 사용된 물질은 수소화붕소나트륨(NaBH₄, Sigma Aldrich, ≥98%, 미국)과 옥살산 이수화물((COOH)₂·2H₂O, Kanto Chemical, 99.5-102%, 일본)이며, 사용 전 충분히 분쇄하여 사용하였다. 습식 가수분해 시 추가 투입되는 물은 1차 증류수를 사용하였다. 실험에 사용된 SBH-OA·2H₂O 혼합물의 중량비는 1:2, 1:3 두 가지이며, SBH 질량은 0.1 g으로 고정하였다. 각 물질을 바이알에 넣고 교반기(Vortex Genie2 Mixer, Scientific Industries, Inc.)를 이용하여 충분히 교반한 후 바이알 내부의 혼합물을 탭핑(tapping)하였고, 이를 반응기에 투입하였다.

2-2. 반응기

본 연구에 사용된 수소 발생 반응기의 개략도는 Fig. 3에 나타나 있다. 수소 발생 반응기는 디지털 압력계(0~2000 kPa), 히터(heating jacket), 2개의 열전대(K-type)를 포함하는 컨트롤박스(control box)로 구성된다. 반응기 내부 공간의 부피는 64 ml이다. 반응기 상부의 셉텀(septum)을 통해 주사기를 이용하여 추가적인 물을 투입하였다.

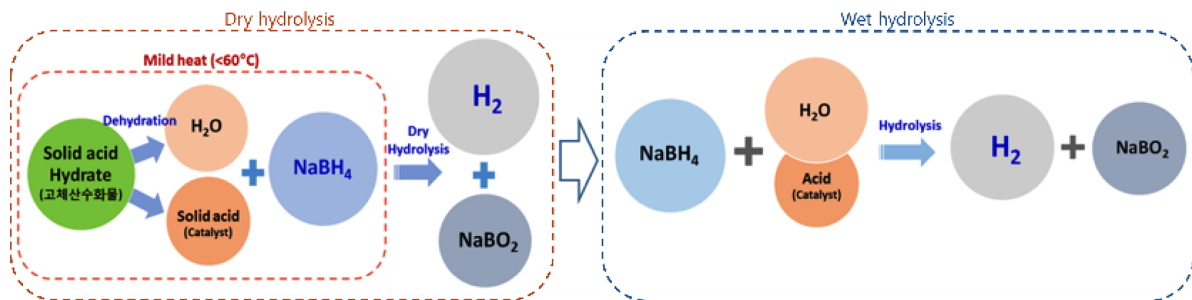


Fig. 2. Mechanism of dry-wet hybrid hydrolysis of SBH-OA·2H₂O compound.

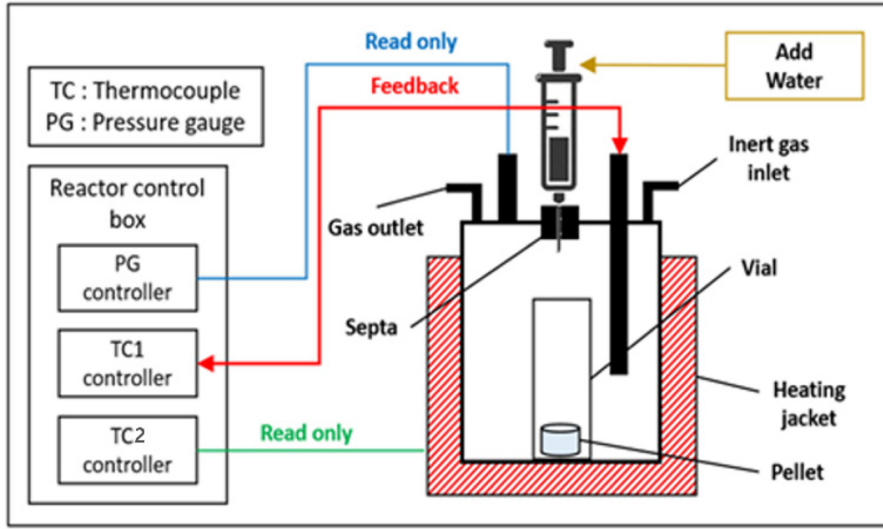


Fig. 3. Block diagram of the laboratory-designed reactor for the dry-wet hybrid hydrolysis of SBH-OA·2H₂O compound.

2-3. 탈수소 반응 실험

SBH-OA·2H₂O 혼합물이 들어있는 바이알을 반응기에 넣은 후 완전히 밀폐한다. 이후 반응기 내부의 공기를 제거하기 위해 아르곤(Ar) 가스로 퍼지(purge)한다. 퍼지가 끝난 반응기는 온도 안정을 위해 30 °C로 5분간 예열 후 실험을 진행하였다. 반응기 내부 온도를 5 °C/min의 속도로 70 °C까지 올려 건식 가수분해를 진행한 후 20 분간 유지하였다. 이후 습식 가수분해를 위해 물을 투입하고 다시 20분간 70 °C로 유지하였다. 이 때 발생하는 반응기 내부의 온도, 히터의 온도 및 반응기 내부 압력의 변화는 연결된 PC에 실시간으로 기록되었다.

이상기체 방정식을 사용하여 반응 전후 측정된 압력과 온도로부터 생성된 수소의 물 수를 계산하였다.

$$\text{수소 수율(wt\%)} = \frac{\text{생성된 H}_2 \text{ 중량(g)}}{\text{반응물 총 중량(g)}} \times 100 \quad (3)$$

생성된 수소 물 수를 이용하여 수소 중량을 계산하고 이를 (3)에 대입하여 수율을 계산하였다. 본 연구에서는 연료전지에서 생성된 소량의 물을 재사용하는 것으로 가정했기 때문에 (3)에서 반응물 총 중량은 SBH와 OA·2H₂O의 무게만을 포함한다.

2-4. 특성 분석

반응에 의해 생성된 기체 생성물의 조성은 실시간 질량 분석기 (in-situ MS) (GSD350T, Pfeiffer)를 사용하여 분석하였다. 또한 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR) (ALPHA, Bruker)을 이용하여 분해 반응 전후의 화학적 변화를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. SBH-OA·2H₂O 혼합물의 건습식 가수분해 특성

건습식 가수분해를 위한 반응 조건 중 추가 투입되는 물의 양과 혼합물의 중량비를 최적화하기 위한 실험을 진행하였다. 혼합물의 건습식 가수분해 동안 반응기 내부 압력 및 온도의 실시간 변화를 Fig. 4에 나타내었다. SBH-OA·2H₂O 혼합물이 온도가 상승함에 따

라 OA·2H₂O의 물 분자가 분리되면서 시작된 건식 가수분해에 의해 1차적으로 수소를 방출하며 반응기 내부 압력이 상승하였다. 이후 반응기 내부의 압력을 제거한 뒤 물 투입구를 통해 물을 투입하여 시작된 습식 가수분해로 2차적으로 수소가 방출되어 압력이 상승하였다.

SBH : OA·2H₂O = 1:2의 중량비를 가지는 혼합물을 Fig. 4(a)에 나타내었으며 이 경우 평균 39.6 °C에서 건식 가수분해 반응이 발생하였다. 건식 가수분해에 의한 압력 상승은 모두 1분 이내에 완료되었으며, (3)에 의해 계산된 수율은 평균 3.7 wt%였다. 건식 가수분해 완료 이후 미반응된 SBH의 가수분해를 위해 1 mL부터 0.02 mL의 증류수를 추가 투입하였을 때 평균 2.23 wt%의 수율을 달성할 수 있었으나 물 사용량이 0.08 ml 이하로 내려감에 따라 평균 수율이 2.55 wt%에서 1.75 wt%로 감소하였다. 또한 물이 투입됨에 따라 반응기 내부 온도가 상승하였으나 100 °C를 넘지 않았다.

추가 투입되는 물의 양을 줄이고자 촉매로써 사용되는 OA·2H₂O의 양을 늘려 SBH : OA·2H₂O = 1:3 조건에서 같은 실험을 진행하였다. 혼합물의 건습식 가수분해 동안 반응기 내부 압력 및 온도의 실시간 변화를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 이 경우 평균 41 °C의 온도에서 건식 가수분해 반응으로 인한 반응기 내부의 급격한 압력 상승이 관찰되었다. SBH : OA·2H₂O = 1:2의 경우와 마찬가지로 건식 가수분해에 의한 압력 상승은 모두 1분 이내에 완료되었으며, 늘어난 촉매의 양에 의해 1:2의 경우보다 높은 평균 4 wt%의 수율을 가졌다. 건식 가수분해 완료 후 앞선 실험과 동일하게 추가적으로 물을 가해진 결과 물의 투입량과 무관하게 0.84 wt%의 상대적으로 낮은 수율을 나타내었으며, 반응기 내부 온도가 상승하였으나 100 °C를 넘지 않았다.

중량비 별 건식 가수분해 수율과 습식 가수분해 수율을 더한 최종 수율을 Fig. 5에 나타내었다. SBH : OA·2H₂O = 1:2인 혼합물은 평균 5.92 wt%의 수율을 나타내었으며, SBH : OA·2H₂O = 1:3인 혼합물의 경우 이보다 낮은 평균 4.8 wt%의 수율을 보여주었다. 이는 반응물 중 SBH와 촉매로 사용된 OA·2H₂O의 중량에 따라 수소 발생 수율 또한 크게 영향을 받기 때문이다. 건식 가수분해만 놓고 보면 SBH : OA·2H₂O = 1:3의 조성이 더 높은 수소 수율을 나타내었

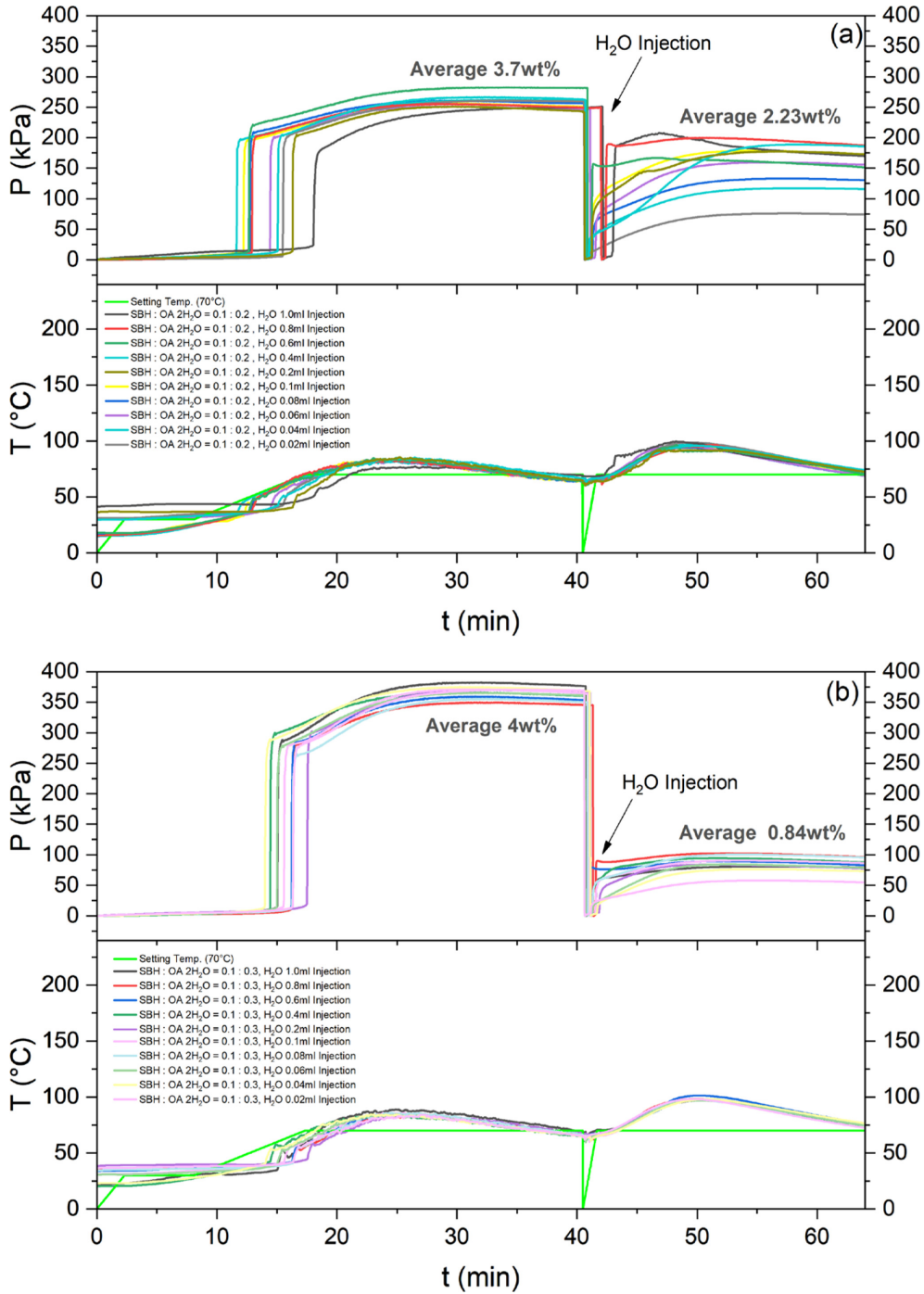


Fig. 4. Pressure and temperature changes of the reactor upon dry-wet hybrid hydrolysis of (a) SBH:OA·2H₂O=1:2 and (b) SBH:OA·2H₂O=1:3 when 1.0-0.02 ml water was injected. Note that green solid line represents set temperature profile.

나, 습식 가수분해 및 건습식 가수분해의 경우는 SBH : OA·2H₂O = 1:2의 조성이 더 높은 수소 수율을 나타내었다. 이와 같은 차이는 수율계산에 사용된 반응물의 무게에 습식 가수분해를 위해 추가된 물의 무게는 고려하지 않고 SBH와 OA·2H₂O의 무게만 사용했기 때문에 OA·2H₂O를 많이 사용한 경우 상대적으로 수율이 낮아진 것이다. 따라서 수율 이외에 반응에 사용된 SBH 1몰 당 몇 몰의 수소가 발생했는지 파악하는 것도 중요하다.

$$\text{수소 당량(eq)} = \frac{\text{생성된 H}_2 \text{ 몰수}}{\text{혼합물에 사용된 SBH}} \quad (4)$$

생성된 수소의 절대량을 확인하기 위해 (4)를 적용하여 반응 별로 생성된 수소 당량을 구해 Fig. 6에 나타내었다. 이상기체 방정식을 사용하여 반응 전후 측정된 압력과 온도로부터 생성된 수소의 몰수를 계산하였다.

Fig. 6(a)를 보면 1:2 중량비의 혼합물은 건식 가수분해 단계에서 평균 2.1 eq의 수소를 방출하였으며 습식 가수분해 단계에서는 평균 1.25 eq의 수소를 방출했다. 총 당량은 평균 3.34 eq로, (2)에 나타난 이론적인 최대 수소 당량인 4 eq의 83.5%에 해당하는 양이다. Fig. 6(b)의 1:3 중량비의 혼합물은 건식 가수분해 단계에서 평균

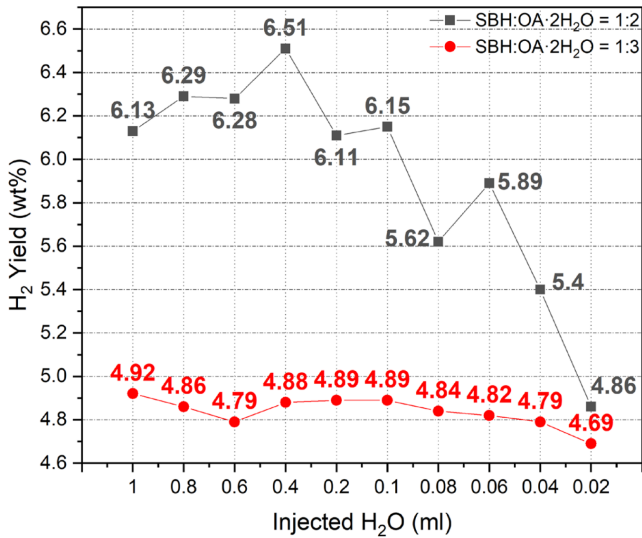


Fig. 5. Total Hydrogen yield of both SBH:OA·2H₂O=1:2 and 1:3.

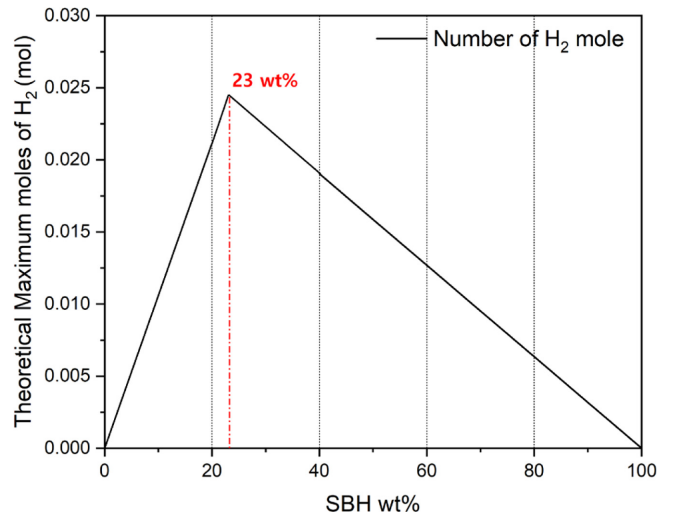


Fig. 7. Maximum possible moles of hydrogen produced per weight ratio of SBH and OA·2H₂O. Note that the calculation was based on total 1 g of SBH-OA·2H₂O reactant.

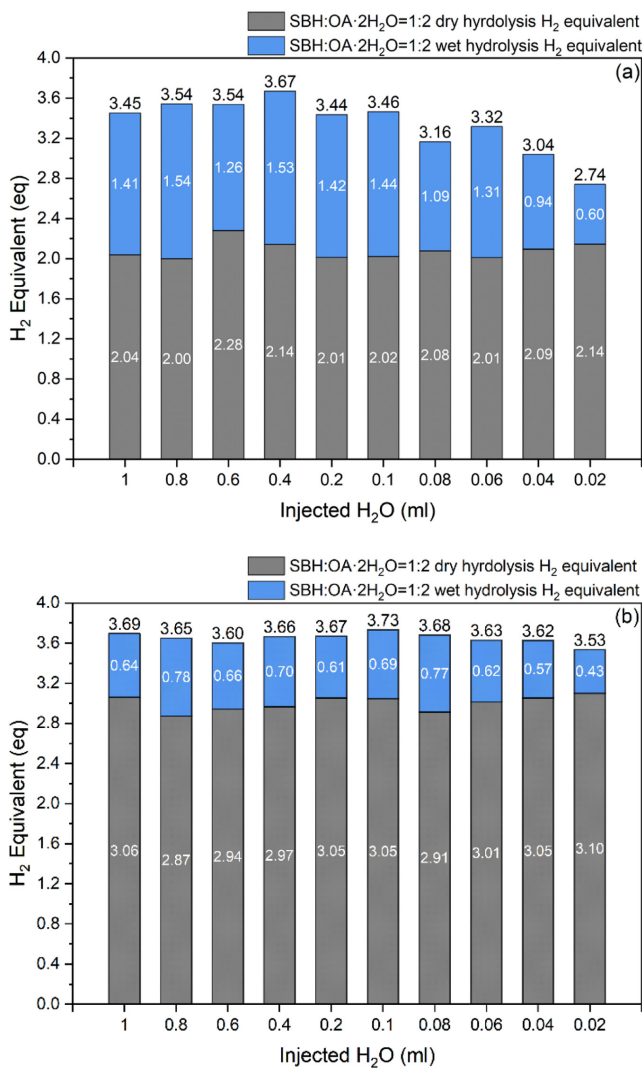


Fig. 6. Total Hydrogen equivalent of (a) SBH:OA·2H₂O=1:2, (b) SBH:OA·2H₂O=1:3 upon dry-wet hybrid hydrolysis.

3.01 eq의 수소를 방출했고, 습식 가수분해 단계에서는 평균 0.64 eq의 수소를 방출하였다. 총 당량은 3.65 eq로, 최대 당량의 91.5%에 해당하는 양이다. 따라서 수소 당량은 많은 SBH : OA·2H₂O = 1:3의 중량비를 갖는 경우가 더 높다. 이는 촉매로 사용된 OA·2H₂O가 더 많기 때문에 SBH에 포함된 수소가 더 많이 방출되었기 때문이다.

OA·2H₂O의 중량비에 따른 수소 발생량 차이를 파악하기 위해 Fig. 7에 SBH와 OA·2H₂O 혼합물의 조성에 따른 이론적 최대 수소 발생 몰 수를 나타내었다. 총 혼합물의 중량이 1 g일 때 SBH의 조성을 0~100%로 변화시킨 결과, SBH의 조성비 약 23 wt% 일 때 이론적인 최대 수소 발생량이 확인되었다. 이를 앞선 실험 결과에 적용해 보면 사용된 SBH:OA·2H₂O = 1:2와 1:3의 중량비를 가진 혼합물의 SBH 조성비가 각각 33.3 wt%, 25 wt% 이므로 1:3 중량비의 혼합물이 더 많은 양의 수소를 방출할 수 있음을 알 수 있다.

결론적으로 SBH-OA·2H₂O 혼합물은 1:3의 중량비를 가질 때 OA·2H₂O의 양이 많아 더 많은 당량이 발생하지만 OA·2H₂O 양의 증가로 인한 수율 감소의 효과가 더 커서 1:2 중량비의 혼합물보다 수율이 낮아지게 된다. 그러므로 이동형 연료전지 시스템에 적용하기 위해서는 반응물의 무게 감소가 필수적이며, 이는 수소 당량보다는 수소 수율 측면에서 더 우수한 혼합물을 선택하는 것이 유리하다. 따라서 수소 수율, 발생량, 물 사용량을 모두 고려한 최적 조건은 SBH:OA·2H₂O = 1:2 중량비의 혼합물에 0.1~1.0 ml의 물을 투입하는 경우로 6.25 wt%의 평균 수율과 3.52 eq의 평균 수소 당량 값을 나타내었다.

혼합물의 건식 가수분해 반응과 물을 0.4 ml 투입한 건습식 가수분해 반응을 비교하기 위해 반응기 내부 압력 및 온도의 실시간 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 두 방식은 동일하게 SBH : OA·2H₂O= 1:2의 혼합물을 사용하였으며 설정 온도 및 승온 속도 또한 동일하게 설정하였다. 건식 가수분해와 건습식 가수분해의 1차적인 수소 방출에서는 모두 동일하게 3.8 wt%의 수율을 기록하였지만, 건습식 가수분해의 경우 추가적인 습식 가수분해 단계에서 2.7 wt%의 추가 수율을 나타내어 총 6.5 wt%를 달성하였다. 이는 BA를 이용한 건식 가수분해보다 약 65%, 동일하게 OA·2H₂O를 사용한 건식

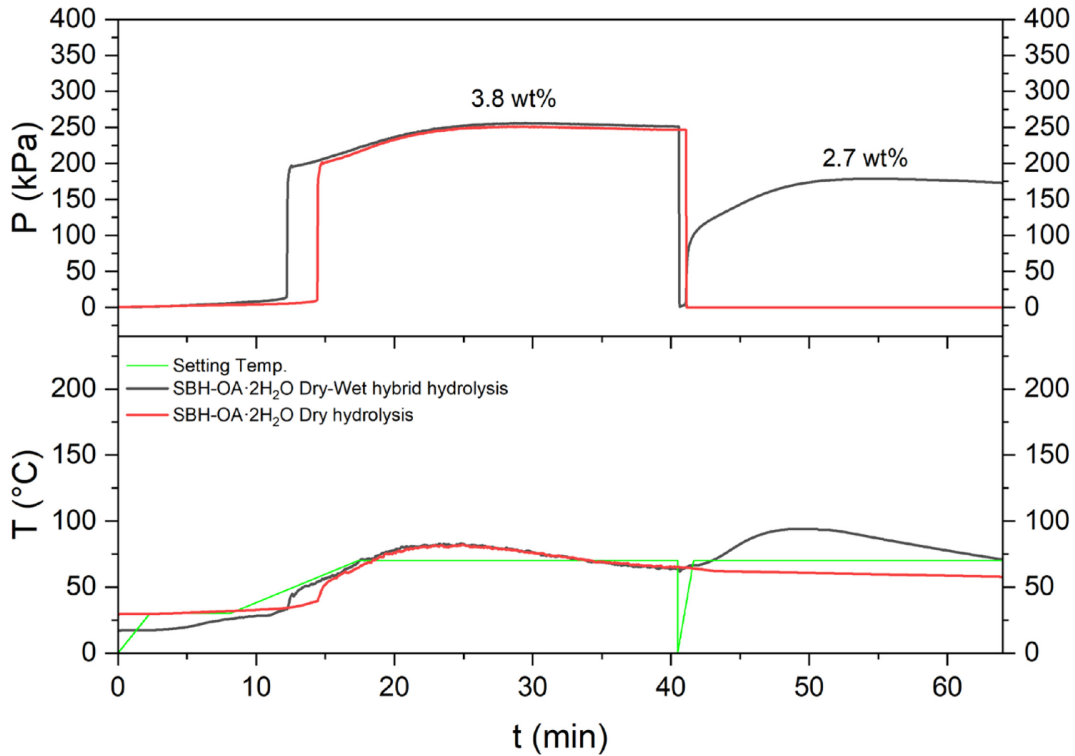


Fig. 8. Pressure and temperature changes of the reactor upon hydrolysis of SBH:OA·2H₂O=1:2 compounds. Note that green solid line represents set temperature profile and 0.4 ml water was used for wet hydrolysis.

가수분해 수율에 비해 약 42% 개선된 결과로 건습식 가수분해가 매우 효율적인 가수분해 방식임을 알 수 있다. 또한 반응 온도 측면에서도 BA를 이용한 경우에는 약 150~250 °C의 온도에서 건식 가수분해가 일어난 것에 반해 40 °C의 온도에서부터 탈수소 반응이 시작되었으며, 물을 투입하여도 100 °C 이하의 온도에 머물렀다[17].

3-2. 건습식 하이브리드 가수분해에 의한 기상 생성물 분석

암모니아(NH₃), 일산화탄소(CO) 등의 성분은 연료전지를 피독 시키기 때문에 [20], 이들 성분의 포함 여부를 확인하기 위해 실시

간 질량분석을 실시했다. Fig. 9는 SBH-OA·2H₂O 혼합물의 건습식 가수분해 중 linear scale과 log scale의 In-situ MS 스펙트럼을 나타내며 Table 1은 이때 각 기상생성물들의 질량비를 나타낸다. Linear scale 에서는 H₂ (m/z=2)에 해당하는 피크만이 크게 관찰되었으며, Log scale로 에서도 H₂ (m/z=2) 이외에 반응 중 사용된 물 (m/z=18) 피크와 OA·2H₂O가 분해되며 생긴 극미량의 CO₂ (m/z=44) 피크가 관찰되었다. 암모니아나 일산화탄소 등 연료전지에 치명적인 물질은 생성되지 않아 실제 연료전지에 적용 시 추가적인 필터링은 필요하지 않을 것으로 판단된다.

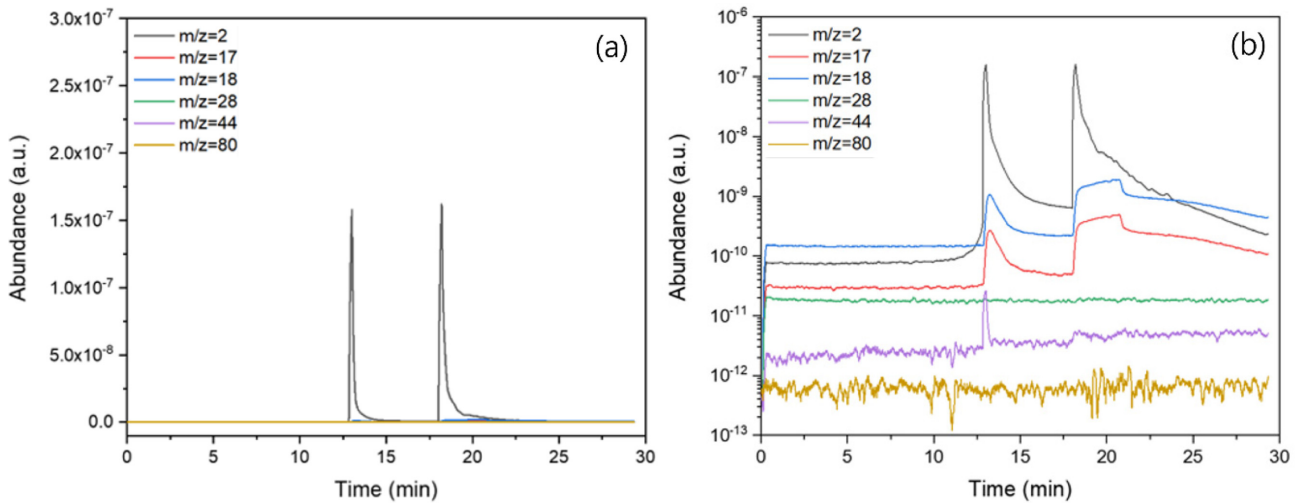
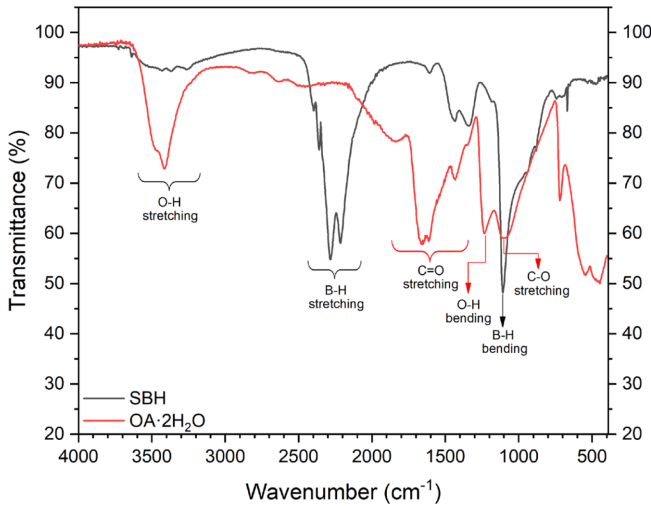


Fig. 9. (a) Linear scale and (b) Log scale in-situ MS spectra of SBH-OA·2H₂O dry-wet hybrid hydrolysis.

Table 1. Percentage ratios according to the mass of the components in the SBH-OA·2H₂O compound

SBH - OA·2H ₂ O gaseous products	
Hydrogen (m/z = 2)	95.34%
Water (m/z = 18)	4.65%
Carbon monoxide (m/z = 28)	0%
Carbon dioxide (m/z = 44)	0.004%

**Fig. 10. FT-IR spectra of SBH and OA·2H₂O.**

3-3. 건습식 하이브리드 가수분해 전후의 SBH-OA·2H₂O 혼합물의 FT-IR 분석

SBH와 OA·2H₂O 단일 물질의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 10에 나타내었다. SBH의 FT-IR 스펙트럼에서는 2250 cm⁻¹ 부근의 다중 피크와 1100 cm⁻¹의 단일 피크가 강하게 나타나며, 이는 각각 B-H stretching과 bending 피크에 해당된다. 1250~1500 cm⁻¹의 피크는 흡착된 물 분자에서 비롯된 B-O stretching 피크이며 3000~3500 cm⁻¹의 다중 피크는 O-H stretching 피크이다[20-22]. OA·2H₂O의 FT-IR 스펙트럼에서는 3250~3500 cm⁻¹의 O-H stretching 피크를 확인할 수 있으며 OA의 카복실산에 의한 C=O stretching 피크가 1700 cm⁻¹에서 나타난다. 또한 1250 cm⁻¹ 부근의 O-H bending 피크와 1100 cm⁻¹ 부근의 C-O stretching 피크를 확인할 수 있다[23].

Fig. 11(a)에는 건식 및 건습식 가수분해 반응 전후 SBH : OA·2H₂O = 1:2 혼합물의 FT-IR 스펙트럼이 나타내었다. 반응 전의 스펙트럼은 Fig. 10에서 확인하였던 SBH와 OA·2H₂O 각각의 특징적인 피크들을 그대로 유지하고 있다. 건식 반응과 건습식 반응 모두 2250 cm⁻¹와 1120 cm⁻¹의 B-H stretching 및 bending 피크가 감소한 것으로 보아 SBH의 B-H 결합이 끊어지며 탈수소 반응이 이루어진 것으로 판단할 수 있다. 이때 건식 가수분해에 비해서 건습식 가수분해에서 피크가 더 크게 감소하였고, 이는 앞선 압력 및 수율 결과와 일치함을 알 수 있다. 또한 지문 영역의 B-O stretching과 bending 피크와 1325 cm⁻¹의 B-O stretching 피크가 강하게 나타나는 것으로 보아 반응 후 부산물인 NaBO₂가 생성되었음을 알 수 있다[22]. 1250 cm⁻¹ 부근의 O-H bending 피크의 경우 건식 가수분해에선 존재하지만 건습식 가수분해의 경우에선 존재하지 않음을 확인할 수 있다. 이는 물이 투입되며 OA·2H₂O의 -OH기의 수소가 양이온 형태로 떨어져

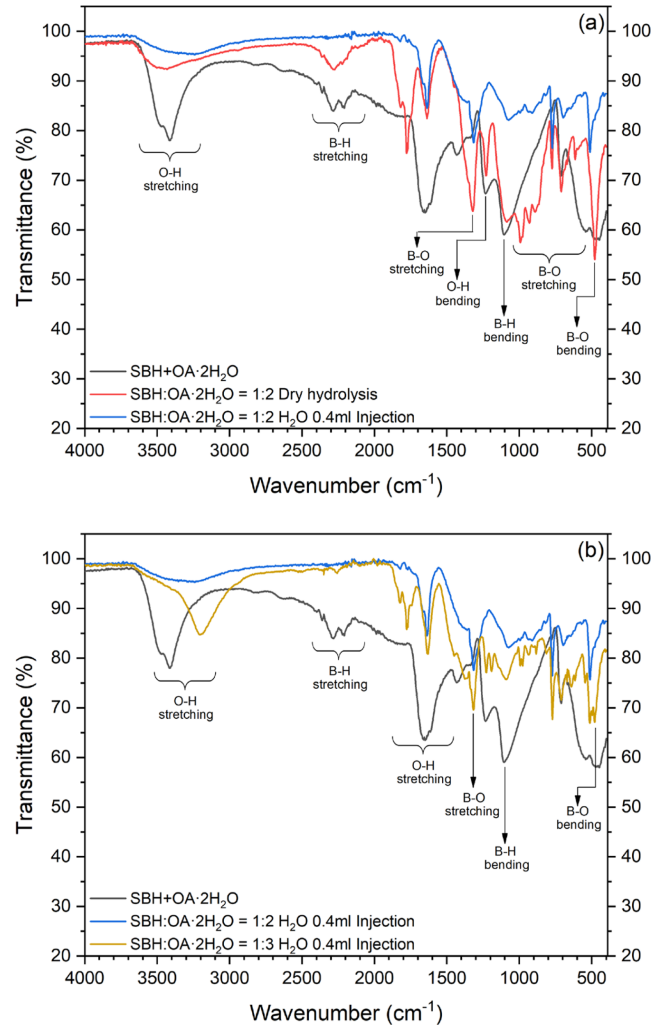


Fig. 11. FT-IR spectra of (a) SBH:OA·2H₂O=1:2 compound before hydrolysis, after dry-wet hybrid hydrolysis and after dry-wet hybrid hydrolysis and (b) SBH:OA·2H₂O=1:2 compound before hydrolysis, after dry-wet hybrid hydrolysis and SBH:OA·2H₂O=1:3 compound after dry-wet hybrid hydrolysis. Note that 0.4 ml of water was used for hydrolysis.

나오며 해당 피크가 사라진 것으로 해석된다.

Fig. 11(b)는 같은 건습식 가수분해 반응에서 혼합물의 중량비가 1:2와 1:3으로 서로 다른 경우의 반응 후 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. 두 혼합물 모두 2250 cm⁻¹ 부근의 B-H 피크가 사라짐으로 탈수소 반응이 모두 진행되었음을 알 수 있으며, B-O 피크의 생성으로 부산물인 NaBO₂ 생성을 확인할 수 있었다. OA·2H₂O의 양이 더 많은 1:3의 혼합물이 가수분해 반응 이후에도 1700 cm⁻¹ 부근에서 더 강한 C=O stretching 피크를 나타내었다.

4. 결 론

SBH 건식 가수분해는 대량의 물이 필요치 않다는 장점이 있지만 SBH 내의 수소를 완전히 추출하기는 어렵다. 이를 해결하기 위해 건식으로 1차 가수분해 후 미반응된 SBH를 연료 전지에서 나오는 소량의 물을 재사용하여 추가적으로 습식 가수분해 시키는 건습식 하이브리드 가수분해 방식을 적용하였다. 최종적으로 SBH와 촉매

및 수화물인 $\text{OA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 을 1:2로 혼합한 반응물의 건식 가수분해 반응이 완료된 후 0.1 ml 소량의 물을 주입하여 6 wt% 이상의 수소 수율과 3.5 eq 이상의 수소 당량을 얻을 수 있었다. 이는 기존 건식 가수분해 반응의 수소 수율에 비해 최대 42% 개선된 결과이다. 기상생성물의 질량분석을 통해 연료전지에 치명적인 물질은 발생하지 않으며 물을 제외하였을 때 높은 순도의 수소가 생성됨을 확인하였으며, FT-IR 스펙트럼 분석을 통해 수소 및 NaBO_2 생성 메커니즘을 파악하였다. 건습식 하이브리드 가수분해 방식을 통해 기존 건식 가수분해의 단점을 극복하여 추후 가벼운 무게를 요하는 이동형 연료전지 시스템에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 연구는 2022년도 산업통상자원부 및 방위사업청의 민군기술개발사업의 연구비 지원(22-CM-AE-26) 및 2024년 경기대학교 대학원 연구원장학생 지원에 의해 수행되었습니다.

Reference

- Abe, J. O., Popoola, A., Ajenifuja, E. and Popoola, O. M., "Hydrogen Energy, Economy and Storage: Review and Recommendation," *Int. J. Hydrogen. Energy.*, **44**(29), 15072-15086(2019).
- Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L. and David, W. I., "Hydrogen Energy," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **365**(1853), 1043-1056(2007).
- Winter, C., "Hydrogen energy—Abundant, Efficient, Clean: A Debate Over the Energy-system-of-change," *Int. J. Hydrogen. Energy.*, **34**(14), S1-S52(2009).
- Zhao, Y., Mao, Y., Zhang, W., Tang, Y. and Wang, P., "Reviews on the Effects of Contaminations and Research Methodologies for PEMFC," *Int. J. Hydrogen. Energy.*, **45**(43), 23174-23200 (2020).
- Olabi, A. G., Wilberforce, T. and Abdelkareem, M. A., "Fuel Cell Application in the Automotive Industry and Future Perspective," *Energy.*, **214**, 118955(2021).
- Hwang, H. T. and Varma, A., "Hydrogen Storage for Fuel Cell Vehicles," *Current Opinion in Chemical Engineering*, **5**, 42-48 (2014).
- Arat, H. T., Sürer, M. G., Gökpınar, S. and Aydın, K., "Conceptual Design Analysis for a Lightweight Aircraft with a Fuel Cell Hybrid Propulsion System," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **45**(1), 46-60(2023).
- Kim, K., Kim, T., Lee, K. and Kwon, S., "Fuel Cell System with Sodium Borohydride as Hydrogen Source for Unmanned Aerial Vehicles," *J. Power Sources*, **196**(21), 9069-9075(2011).
- Borup, R. L., Kusoglu, A., Neyerlin, K. C., Mukundan, R., Ahluwalia, R. K., Cullen, D. A., More, K. L., Weber, A. Z. and Myers, D. J., "Recent Developments in Catalyst-related PEM Fuel Cell Durability," *Current Opinion in Electrochemistry*, **21**, 192-200 (2020).
- Kojima, Y., "Hydrogen Storage Materials for Hydrogen and Energy Carriers," *Int. J. Hydrogen. Energy.*, **44**(33), 18179-18192 (2019).
- Santos, D. and Sequeira, C., "Sodium Borohydride as a Fuel for the Future," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**(8), 3980-4001(2011).
- Jiang, H., Singh, S. K., Yan, J., Zhang, X. and Xu, Q., "Liquid-phase Chemical Hydrogen Storage: Catalytic Hydrogen Generation Under Ambient Conditions," *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, **3**(5), 541-549(2010).
- Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J. and Binder, M., "A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst," *Int. J. Hydrogen. Energy.*, **25**(10), 969-975(2000).
- Mao, J. and Gregory, D. H., "Recent Advances in the Use of Sodium Borohydride as a Solid State Hydrogen Store," *Energies*, **8**(1), 430-453(2015).
- Liu, B. H. and Li, Z. P., "A Review: Hydrogen Generation from Borohydride Hydrolysis Reaction," *J. Power Sources*, **187**(2), 527-534(2009).
- Brack, P., Dann, S. E. and Wijayantha, K. U., "Heterogeneous and Homogenous Catalysts for Hydrogen Generation by Hydrolysis of Aqueous Sodium Borohydride (NaBH_4) Solutions," *Energy Science & Engineering*, **3**(3), 174-188(2015).
- Kim, G. J. and Hwang, H. T., "Thermal Hydrolysis of Solid-state Sodium Borohydride for Noncatalytic Hydrogen Generation," *Chem. Eng. J.*, **424**, 130445(2021).
- Peng, Y., Zeng, H., Shi, Y., Xu, J., Xie, L., Cehn, J., Zheng, J. and Li, X., "Oxalic Acid Promoted Hydrolysis of Sodium Borohydride for Transition Metal Free Hydrogen Generation," *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **35**(6), 1011-1015(2020).
- Shin, S., Kim, Y., Jin, J. and Jung, J., "Heat-induced Dry Hydrolysis of Sodium Borohydride/oxalic Acid Dihydrate Composite for Hydrogen Production," *ACS Omega*, **7**(1), 979-986(2021).
- Botasini, S. and Méndez, E., "On the Purity Assessment of Solid Sodium Borohydride," *J. Power Sources*, **197**, 218-223(2012).
- Mao, J., Gu, Q., Guo, Z. and Liu, H. K., "Sodium Borohydride Hydrazinates: Synthesis, Crystal Structures, and Thermal Decomposition Behavior," *Journal of Materials Chemistry A*, **3**(21), 11269-11276(2015).
- Andrieux, J., Demirci, U. B., Hannauer, J., Gervais, C., Goutaudier, C. and Miele, P., "Spontaneous Hydrolysis of Sodium Borohydride in Harsh Conditions," *Int. J. Hydrogen. Energy.*, **36**(1), 224-233(2011).
- Muthuselvi, C., Arunkumar, A. and Rajaperumal, G., "Growth and Characterization of Oxalic Acid Doped with Tryptophan Crystal for Antimicrobial Activity," *Der Chemica Sinica*, **7**(4), 55-62 (2016).

Authors

Jeewoo Kim: Grad student, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do, 16227, Korea; jeewoo1999@kyonggi.ac.kr

Hosun Aum: Grad student, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do, 16227, Korea; 201512491@kyonggi.ac.kr

Jihoon Jung: Professor, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Gyeonggi-do, 16227, Korea; jhjung@kyonggi.ac.kr