

알칼리 NaBH₄ 용액의 수소발생특성에 미치는 Co-P 촉매의 영향

조근우[†], 권혁상^{*}

*한국과학기술원 신소재공학과

Effects of Co-P Catalysts on Hydrogen Generation Properties from Alkaline NaBH₄ Solution

KeunWoo Cho[†], HyukSang Kwon^{*}

**Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Engineering, 373-1 Guseung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea*

ABSTRACT

Effects of Co and Co-P catalysts on the hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution were investigated. Co and Co-P catalysts were prepared on Cu substrate by electroplating. Hydrogen generation rate of Co-P catalyst was much faster than that of Co catalyst, demonstrating that Co-P had higher intrinsic catalytic activity for the hydrolysis of NaBH₄ than Co. Hydrogen generation properties of Co-P catalysts largely depended on cathodic current density and electroplating time because they influenced on the P concentration of the Co-P catalysts. Maximum hydrogen generation rate of Co-P catalyst was 1066 ml/min.g-catalyst in 1 wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH₄ solution at 20 °C, which was obtained at cathodic current density of 0.01 A/cm² for 130 s.

주요기술용어 : Sodium borohydride(나트륨 붕수소화물), Hydrogen storage and production (수소저장 및 발생), Hydrolysis(가수분해), Co-P catalyst (코발트-인 촉매)

1. 서 론

환경친화적이며 고효율의 장점을 가지는 수소 에너지를 활용하기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 특히 수소를 에너지원으로 하는 고분자 전

해질 연료전지, 인산염 연료전지 등이 개발되어 전기 자동차의 동력원, portable 기기의 전지 등에 응용되고 있다. 그러나 이와 같이 수소를 에너지 원으로 활용하기 위해서는 높은 수소저장용량을 가지며 가볍고 안전한 수소 저장체가 반드시 필요하다.

수소 저장방법으로는 압축기체¹⁾, 액체수소²⁾, 수소저장합금³⁾, 나트륨 붕수소화물(NaBH₄)⁴⁻⁷⁾ 등이 연구되고 있다. 압축기체 저장법은 현재 가장 일

[†] Corresponding author : paladin96@hanmail.net

반적으로 사용되는 방법이나 수소저장밀도가 낮으며, 액체 수소저장법은 수소저장밀도는 높으나 수소를 액화시키는 과정에서 많은 에너지가 소모되는 단점이 있다. 수소저장합금의 경우 LaNi_5 계 및 FeTi 계 합금은 수소저장용량이 1~2 wt.%로 매우 낮으며, V 계 및 Mg 계 합금의 경우는 5~7 wt.%의 높은 수소저장용량을 보이나, 수소화반응 속도가 낮고 작동 온도가 높은 문제점이 있다. 그러나 NaBH_4 는 10.8 wt.%의 높은 수소저장용량을 가지며, 알칼리 용액에서 안정하게 보관이 가능하기 때문에 차세대 수소 저장체로 주목받고 있다.

NaBH_4 는 식(1)과 같은 가수분해반응을 통하여 수소가 발생하며, 이 때 NaBH_4 뿐만 아니라 물 역시 수소 발생에 기여하여 높은 수소발생량을 보인다.



알칼리 용액에 NaBH_4 를 용해시키면 대기 중에서의 가수분해를 방지할 수 있어, 안전한 수소의 저장 및 운반이 가능하다. 또한 수소발생이 필요한 경우, 촉매를 통하여 수소를 발생시킬 수 있기 때문에 수소발생량의 조절이 매우 용이한 장점을 지니고 있다. 따라서 현재 알칼리 NaBH_4 용액을 수소 저장체로 사용하기 위하여, 높은 수소발생속도를 가지는 고성능 촉매 개발을 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

Amendola 등은 Ru를, Kojima 등은 LiCoO_2 위에 담지된 Pt를 촉매로 사용한 경우 알칼리 NaBH_4 용액에서 수소발생이 매우 빠르게 진행되는 것을 확인하였다^{4~6)}. 그러나 이러한 귀금속 촉매는 대량생산이 어려워, 생산 비용이 높은 문제점이 있다. Brown 등은 Pt, Rh, Ru, Co, Ni 순으로 높은 수소발생속도를 보이며, Os, Pd 등은 매우 낮은 수소발생속도를 보이는 것으로 보고하였다⁷⁾. 따라서 Pt, Ru와 같은 귀금속 촉매를 대체하기 위하여, 높은 수소발생속도를 가지며, 공정이 단순하고 대량생산에 용이한 Co 계 촉매 개발이 필요하다.

본 연구에서는 Co 및 Co-P 촉매를 전기도금을 통하여 제조하고, 각각의 촉매가 알칼리 NaBH_4 용액의 가수분해반응에 미치는 영향을 조사한다. 또한 환원전류밀도 및 도금시간이 Co-P 촉매의 수소발생특성에 미치는 영향을 조사하고, 이를 바탕으로 높은 수소발생속도를 가지는 최적의 촉매 제조 공정을 개발한다.

2. 실험 방법

2.1 Co 및 Co-P 촉매 제조

Co 및 Co-P 촉매를 제조하기 위하여 두께 20 μm 의 고순도 Cu foil(99.6%)을 폴리프로필렌 테이프를 사용하여 3 x 3 cm^2 크기로 마스킹한 후, 10 wt.% H_2SO_4 용액 내에 1 min 동안 침지하여 Cu 표면의 산화막을 제거하고 표면을 활성화하였다. 증류수 세정 후, Table 1의 조성을 가지는 용액에 각각 침지하여, 전기도금을 수행하였다. 기준전극으로는 포화 칼로멜 전극(SCE; Saturated Calomel Electrode)을, 상대전극으로는 Co를 사용하였으며, 환원전류밀도 0.01~5 A/cm^2 , 도금시간 45~3600 s 조건으로 도금하였다. 도금 후 Cu 위에 형성된 Co 및 Co-P 촉매의 표면 형상 및 미세구조를 SEM(Scanning Electron Microscope)과 XRD(X-ray Diffraction)를 통하여 분석하였다.

2.2 수소발생속도 측정

알칼리 NaBH_4 용액의 가수분해반응에 미치는 Co 및 Co-P 촉매의 영향을 조사하기 위하여, 전기도금을 통하여 제조된 Co 및 Co-P 촉매를 1 wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH_4 용액 50 ml가 들어있는 반응기에 침지하여 수소를 발생시켰다. 이 때 수소발생속도는 반응기와 연결되어 있는 gas flow meter를 통하여 측정하였다. 수소발생 시 반응기 내 교반은 하지 않았으며, 항온조를 이용하여 반응기의 온도를 20 $^{\circ}\text{C}$ 또는 30 $^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지하였다.

Table 1 Bath composition and operating conditions for electroplated Co and Co-P catalysts

Chemicals	Concentration (M)	
	Co bath	Co-P bath
CoSO ₄ · 7H ₂ O	0.05	0.05
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	-	0.2
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ · 2H ₂ O	0.2	0.2
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5	0.5
Bath temperature	25 °C	
Substrate	Cu (20 μm)	

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Co 및 Co-P 촉매의 수소발생특성

Co 및 Co-P 촉매가 알칼리 NaBH₄ 용액의 가수분해반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여, Table 1의 Co 및 Co-P 욕에서 환원전류밀도 0.01 A/cm²을 인가하여 Co 및 Co-P 촉매를 제조하였다. 이 때 도금된 촉매 무게는 모두 동일한 10 mg 이다.

Fig. 1은 전기도금된 Co 및 Co-P 촉매의 표면 형상으로, Co 촉매는 1 μm 이하의 다각형의 결정립이 균일하게 성장한 것으로 확인되었다. 반면 Co-P 촉매는 1 μm 이하의 반구형의 결정립이 관찰되었으며, Co 촉매 보다 평활한 표면을 가지는 것으로 나타났다. EDAX를 이용하여 Co-P 촉매의 조성을 조사한 결과, 약 7 wt.% P가 Co-P 촉매 내에 존재하는 것으로 확인되었다.

Fig. 2는 30 °C 1 wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH₄ 용액에 Co 및 Co-P 촉매 침지 시 수소발생량을 보여준다. Co와 Co-P 촉매의 수소발생속도는 각각 약 55, 1500 ml/min.g-catalysts로 Co-P 촉매의 수소발생속도가 Co 보다 매우 높은 것으로 나타났다. 따라서 Co 내에 P가 첨가됨에 따라 수소발생특성이 크게 향상되는 것을 알 수 있으며, Co-P는 알칼리 NaBH₄ 용액의 가수분해반응에 매우 효과적인 촉매로 사료된다.

3.2 환원전류밀도의 영향

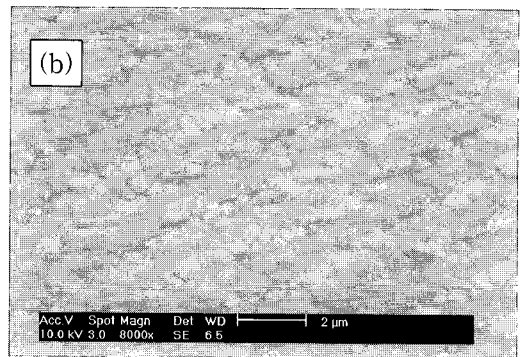
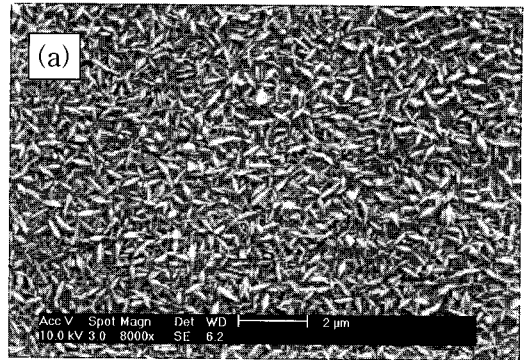


Fig. 1 SEM micrographs on the surface morphology of (a) Co and (b) Co-P catalysts electroplated on Cu at cathodic current density of 0.01 A/cm² in Co and Co-P bath.

환원전류밀도가 Co-P 촉매의 수소발생특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 환원전류밀도 0.01, 0.1, 1, 5 A/cm²에서 Co-P 촉매를 각각 제조하였다.

Fig. 3은 환원전류밀도 0.01, 1, 5 A/cm²에서 모두 동일한 10 C/cm²의 전하량을 인가하여 제조된 Co-P 촉매의 표면형상이다. 환원전류밀도가 낮은 0.01 A/cm²에서 도금된 Co-P 촉매는 표면에 micro-crack이 관찰되었다. 1 A/cm²에서 도금된 Co-P 촉매는 입계 부근에서 micro-crack이 발생하는 것으로 확인되었으며, 5 A/cm²에서 도금된 Co-P 촉매는 micro-crack이 관찰되지 않았다. 각각의 환원전류밀도에서 도금 시 전류효율을 조사한 결과, 환원전류밀도가 증가함에 따라 전류효율

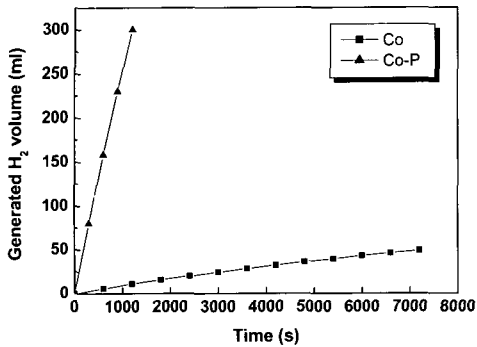


Fig. 2 Hydrogen generation rate of electroplated Co and Co-P catalysts in 30 °C 1wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH₄ solution. (electroplated Co and Co-P weight : 10 mg)

이 감소하였으며, 특히 1 A/cm² 이상의 환원전류밀도에서 도금 시 10 % 이하의 매우 낮은 전류효율을 가지는 것으로 나타났다(Fig. 4). 따라서 0.01 A/cm²의 낮은 환원전류밀도에서 제조된 Co-P 촉매에서 관찰된 micro-crack은 도금층의 두께가 증가함에 따라 Cu 기판과 Co-P 도금층의 격자 상수의 차이 등에서 기인한 내부 응력 때문에 발생한 것으로 사료된다.

Fig. 5는 0.01, 0.1, 1, 5 A/cm²의 환원전류밀도를 인가하여 모두 동일한 0.25 mg/cm²의 Co-P 촉매를 도금 후, 각각의 Co-P 촉매의 조성 및 수소발생특성을 조사한 결과이다. 환원전류밀도가 0.01 A/cm²에서 1 A/cm²까지 증가함에 따라, 도금된 Co-P 촉매의 조성은 크게 변화하지 않았으며, 약 7-8 wt.%의 P를 함유한 것으로 확인되었다. 그러나 환원전류밀도가 5 A/cm²인 경우, Co-P 촉매 내 P의 조성이 약 11 wt.% 이상으로 크게 증가하는 것으로 나타났다. 20 °C 1wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH₄ 용액 내에서 수소발생속도를 측정된 결과, 환원전류밀도가 0.01 A/cm²에서 1 A/cm²까지 증가함에 따라 Co-P 촉매의 단위면적당 수소발생속도, 즉 NaBH₄의 가수분해 반응에 대한 촉매 활성도(catalytic activity)는 약

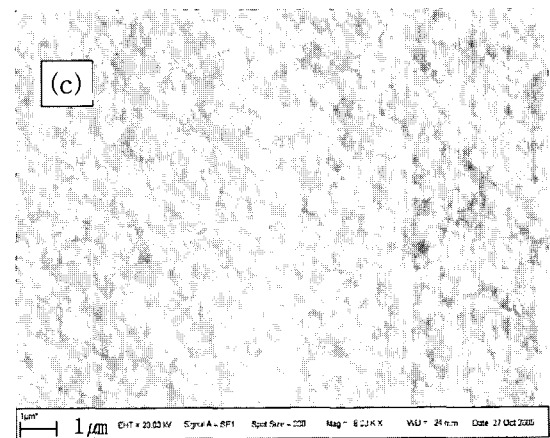
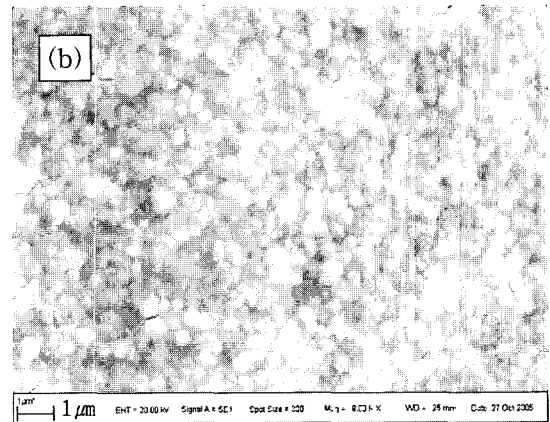
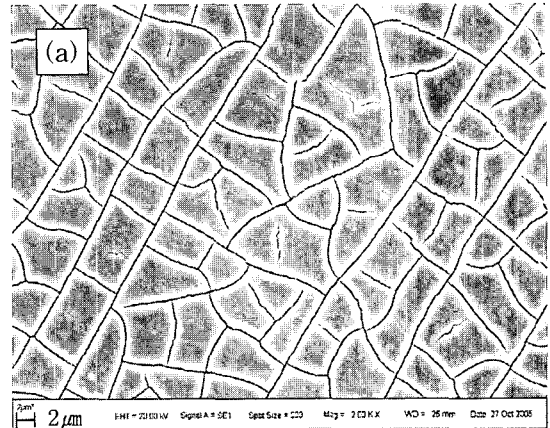


Fig. 3 SEM micrographs on the surface morphology of Co-P catalysts formed at (a) 0.01, (b) 1, (c) 5 A/cm² from Co-P bath. (applied total charge : 10 C/cm²)

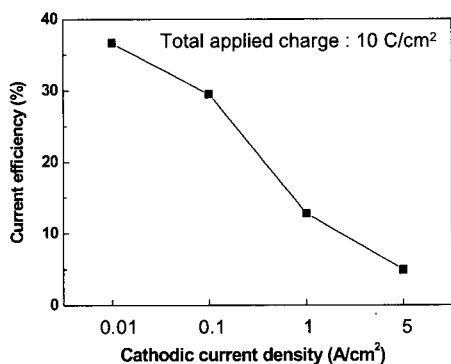


Fig. 4 Current efficiency of Co-P electroplating as a function of cathodic current density.

2500 ml/min.m²으로 크게 변화하지 않았으나, 5 A/cm²의 경우 Co-P 촉매의 촉매 활성도는 약 1500 ml/min.m²으로 급격히 감소하였다.

이상의 결과로부터 Co-P 촉매 내 P 농도가 촉매 활성도에 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다. Co-P 촉매는 Co 보다 높은 촉매 활성도를 가지나, Co-P 촉매 내 P의 농도가 임계 농도 이상 높아지게 되면, 촉매 활성도가 감소하게 되어 수소 발생특성이 저하되었다. 또한 환원전류밀도 0.01 A/cm²에서 도금 시, 높은 전류 효율 및 높은 촉매

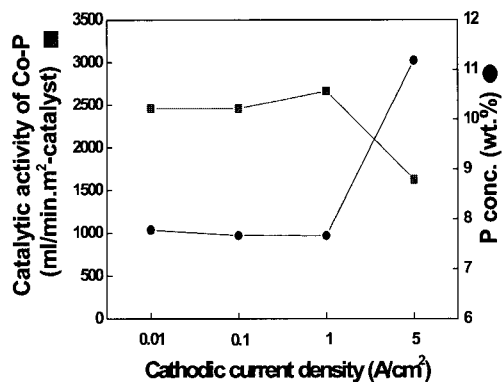


Fig. 5 Catalytic activity and P concentration of electroplated Co-P catalysts as a function of cathodic current density.

활성도를 가지는 것으로 나타났다.

3.3 도금시간의 영향

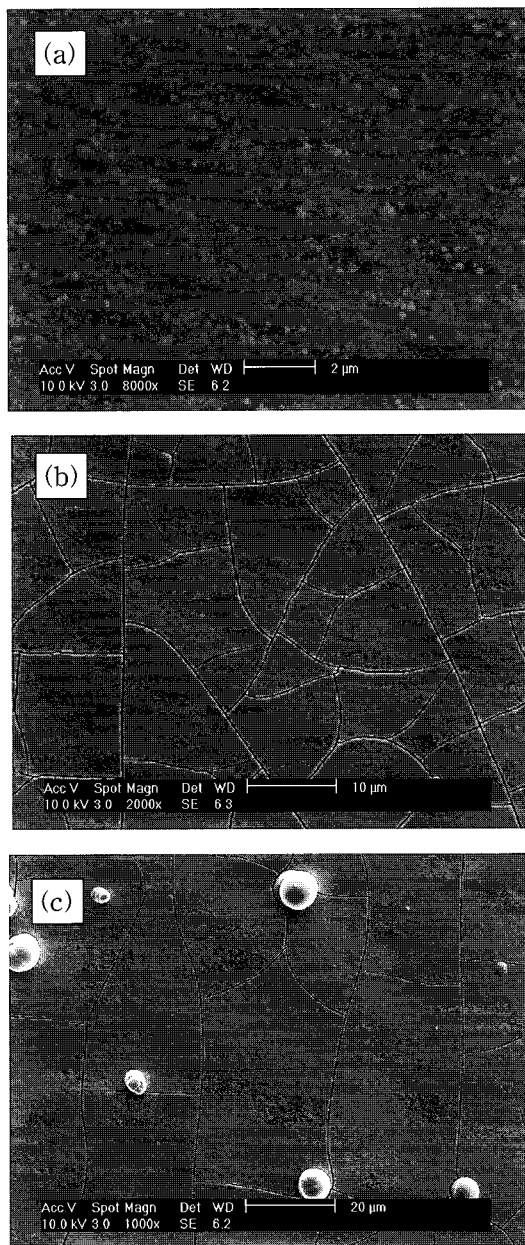


Fig. 6 SEM micrographs on the surface morphology of Co-P catalysts formed at 0.01 A/cm² from Co-P bath for (a) 130, (b) 1200, (c) 3600 s.

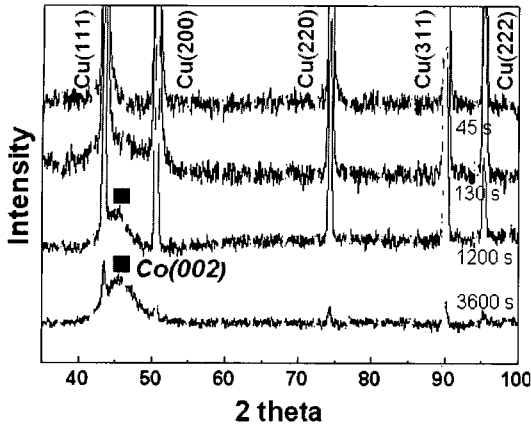


Fig. 7 XRD analysis of electroplated Co-P catalysts.

도금시간이 Co-P 촉매의 수소발생특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 환원전류밀도 0.01 A/cm²에서 45, 130, 1200, 3600 s 동안 도금하여 Co-P 촉매를 제조하였다.

Fig. 6은 환원전류밀도 0.01 A/cm²에서 130, 1200, 3600 s 동안 Co-P 도금 후 표면 형상이다. 130 s 도금한 Co-P 촉매는 매우 미세한 입자들이 균일하게 분포하였다. 1200 s 도금 시, micro-crack이 관찰되었으며, 3600 s 도금 시, micro-crack 부근에서 새로운 구형의 입자가 성

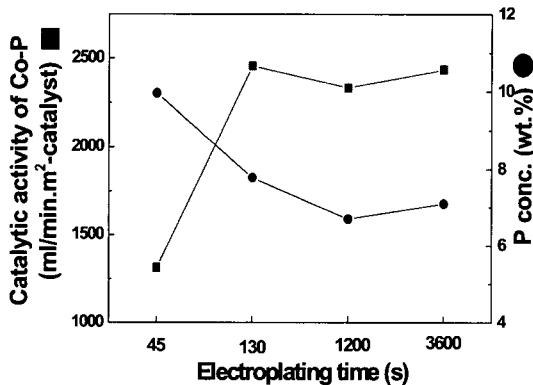


Fig. 8 Catalytic activity and P concentration of electroplated Co-P catalysts as a function of electroplating time.

장하는 것으로 나타났다. 이는 도금 시간이 증가함에 따라 Co-P 도금층의 두께가 증가하여, 내부 응력이 증가하고, 결국 micro-crack이 발생한 것으로 사료된다. XRD 분석 결과 도금시간이 증가함에 따라 hexagonal Co(002) peak의 세기가 증가하였다(Fig. 7). CoP 및 Co₂P 등의 상은 관찰되지 않았으며, Co-P 도금층은 (002)의 우선배향을 가지며, hexagonal structure로 성장하는 것으로 사료된다.

Fig. 8은 도금시간이 Co-P 촉매의 조성 및 수소발생특성에 미치는 영향을 보여준다. 도금시간이 45 s에서 130 s로 증가함에 따라 Co-P 촉매 내 P의 농도는 10 wt.%에서 8 wt.%로 급격히 감소하였으며, 이후 P 농도는 점차 완만히 감소하여 약 6~7wt.%에서 유지되는 것으로 나타났다. 20 °C 1wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH₄ 용액 내에서 수소발생속도를 측정된 결과, 도금시간이 45 s에서 130 s로 증가함에 따라 Co-P 촉매의 촉매 활성도는 약 1300 ml/min.m²에서 2500 ml/min.m²으로 크게 증가하였으며, 이후 도금시간이 증가하여도 촉매 활성도는 크게 변화하지 않았다. 45 s 도금 시 Co-P 촉매 내 P의 농도가 10 wt.%로 너무 높기 때문에 수소발생특성이 낮은 것으로 사료되며, 이는 Co-P 촉매 내의 P 농도가 임계 농도 이상의 경우 촉매 활성도가 낮아지는 3.2 절의 결과와 일치한다.

이상의 결과로부터 0.01 A/cm²에서 130 s 도금 시, NaBH₄ 가수분해반응에 높은 촉매 활성도를 가지는 Co-P 촉매의 제조가 가능한 것으로 사료된다.

4. 결 론

전기도금을 이용하여 Co 및 Co-P 촉매를 제조하고, 알칼리 NaBH₄ 용액의 가수분해반응에 미치는 영향을 조사하였다. 30 °C 1 wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH₄ 용액 내에서 Co 및 Co-P 촉매의 수소발생속도는 55, 1500 ml/min.g-catalyst로 Co-P 촉매가 Co 보다 더욱 높은 것으로 확인되

었다. 환원전류밀도 및 도금시간에 따라 Co-P 도금층 내 P 농도는 6~11 wt.%로 변화하였다. P 농도에 따라 Co-P의 촉매 활성도가 변화하는 것으로 나타났으며, Co-P 도금층 내 P 농도가 10 wt.% 이상으로 증가하면, 촉매 활성도는 낮아지는 것으로 확인되었다.

후 기

본 연구(논문)는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) D. Browning, P. Jones, J. Power Sources, Vol. 65, 1997, pp. 187-195.
- 2) 太田時男, “수소에너지”, 김길환 역, 21세기 문화사, 1987.
- 3) O. Bernauer, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 13, 1984, pp. 181.
- 4) S. C. Amendola, S. L. SharpGoldman, M. T. Kelly, J. Power Sources, Vol. 85, 2000, pp. 186-189.
- 5) S. C. Amendola, S. L. Sharpgoldman, M. S. Janjua, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 25, 2000, pp. 969-975.
- 6) Y. Kojima, K. I. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai, H. Hayasi, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, 2002, pp. 1029-1034.
- 7) H. C. Brown, C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 1493.