

Sodium Borohydride의 수소발생을 위한 다공성 Co-P 촉매 개발

조근우*, 엄광섭*, 권혁상†

*한국과학기술원 신소재공학과

Development of Porous Co-P Catalyst for Hydrogen Generation by Hydrolysis of NaBH₄

KeunWoo Cho*, KwangSub Eom*, 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

Porous Co-P catalysts electroplated on Cu in chloride based solution with an addition of NaH₂PO₂ and glycine were developed for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution. The microstructures of the Co-P catalysts and their hydrogen generation properties were analyzed as a function of cathodic current density and plating time during the electrodeposition. Amorphous Co-P electrodeposits with porous structure was formed on Cu at cathodic current density of 0.05 A/cm², and showed very high hydrogen generation rate in alkaline NaBH₄ solution due to an increase in the surface area of the catalyst as well as the catalytic activity. The Co-P catalyst, which was obtained at cathodic current density of 0.05 A/cm² for 5 min, exhibited the best hydrogen generation rate of 2290 ml/min.g-catalyst in 1 wt.% NaOH+10 wt.% NaBH₄ solution at 30°C.

KEY WORDS : sodium borohydride(나트륨 붕수소화물), hydrogen generation and production (수소 저장 및 발생), hydrolysis(가수분해), porous Co-P catalyst(다공성 Co-P촉매), electroplating(전기도금)

Nomenclature

r : reaction rate, mol min⁻¹ g⁻¹
k₀ : reaction constant, mol min⁻¹ g⁻¹
E_a : activation energy, J mol⁻¹
R : gas constant, J mol⁻¹ K⁻¹
T : temperature (K)

1. 서 론

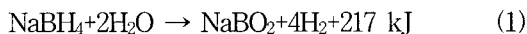
환경친화적이며 고효율의 장점을 가지는 수소 에너지를 활용하기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 특히 수소를 에너지원으로 하는 고분자 전해질 연료전지, 인산염 연료전지 등이 개발되어 전기 자동차의 동력원, portable 기기의 전지 등에 응용되고 있다. 그러나 이와 같이 수소를 에너지원으로 활용하기 위해서는 높은 수소저장용량을 가지며

†Corresponding author : hskwon@kaist.ac.kr

가볍고 안전한 수소 저장체가 반드시 필요하다.

수소 저장방법으로는 압축기체¹⁾, 액체수소²⁾, 수소저장합금³⁾, 나트륨 붕수소화물(NaBH_4)⁴⁻⁹⁾ 등이 연구되고 있다. 압축기체 저장법은 현재 가장 일반적으로 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, 수소화반응속도가 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 다음과 같은 가수분해반응을 통하여 수소가 발생하며, 이때 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 확인하였다⁴⁻⁶⁾. 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 위

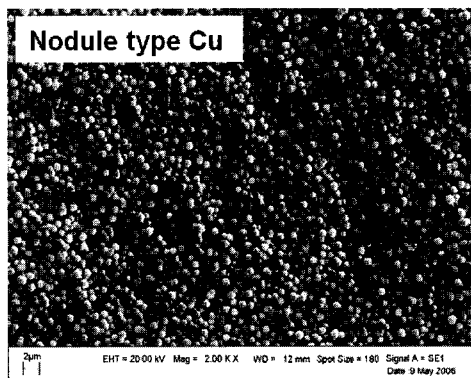


Fig. 1 Nodule type Cu substrate

하여, 높은 수소발생속도를 가지며, 공정이 단순하고 대량생산에 용이한 Co 계 촉매 개발이 필요하다.

본 연구에서는 다공성 Co-P 촉매를 전기도금을 통하여 제조하고, 환원전류밀도 및 도금시간이 Co-P 촉매의 미세구조 및 알칼리 NaBH_4 용액 내에서의 수소발생특성에 미치는 영향을 조사한다.

2. 실험 방법

2.1 Co-P 촉매 제조

Co-P 촉매를 제조하기 위하여 두께 20 μm 의 nodule type Cu foil(99.6%)을 기판으로 사용하였으며(Fig. 1), 폴리프로필렌 테이프를 사용하여 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 크기로 마스킹한 후, 10 wt.% H_2SO_4 용액 내에 1 min 동안 침지하여 Cu 표면의 산화막을 제거하고 표면을 활성화하였다. 증류수 세정 후, 0.1 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.8 \text{ M NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0.6 \text{ M NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 으로 이루어진 Co-P 도금용액 내에 침지하여 전기도금을 수행하였다. 기준전극으로는 포화 칼로멜 전극(SCE; Saturated Calomel Electrode)을, 상대전극으로는 Co를 사용하였으며, 환원전류밀도 0.01~0.1 A/cm^2 , 도금시간 1~15 min 조건으로 도금하였다.

전기도금 후 Cu 위에 형성된 Co-P 촉매의 표면 형상 및 미세구조를 SEM(Scanning Electron Microscope)과 XRD(X-ray Diffraction)를 통하여 분석하였다.

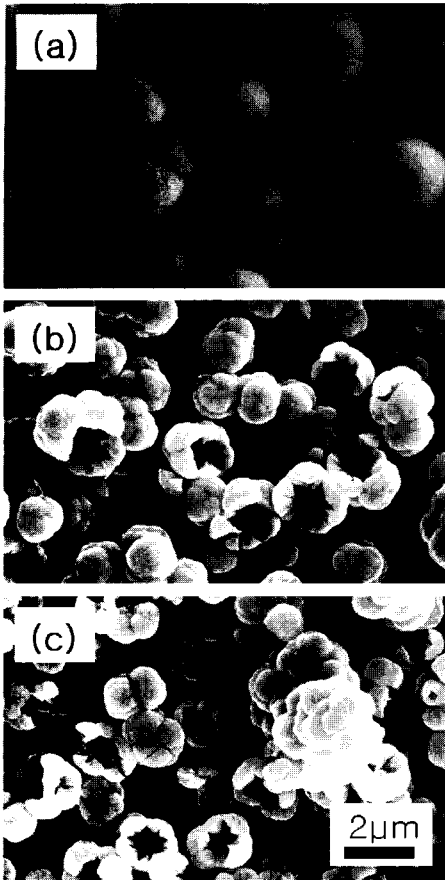


Fig. 2 SEM micrographs on the surface morphologies of Co-P catalysts formed at (a) 0.01, (b) 0.05, (c) 0.1 A/cm² from Co-P bath (deposits weight: 1 mg/cm²)

2.2 수소발생속도 측정

알칼리 NaBH₄ 용액의 가수분해반응에 미치는 Co-P 촉매의 영향을 조사하기 위하여, 전기도금을 통하여 제조된 Co-P 촉매를 1 wt.% NaOH+10 wt.% NaBH₄ 용액 50 ml가 들어있는 반응기에 침지하여 수소를 발생시켰다. 이때 수소발생속도는 반응기와 연결되어 있는 gas flow meter를 통하여 측정하였다. 수소발생 시 반응기 내 교반은 하지 않았으며, 항온조를 이용하여 반응기의 온도를 30°C로 일정하게 유지하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 환원전류밀도의 영향

환원전류밀도가 Co-P 촉매의 미세구조 및 수소 발생특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 환원전류밀도 0.01, 0.05, 0.1 A/cm²에서 Co-P 촉매를 각각 제조하였다

Fig. 2는 Co-P 도금용액 내에 Cu를 침지하고 0.01, 0.05, 0.1 A/cm²의 환원전류밀도를 인가하여, 모두 동일한 1 mg/cm²의 Co-P 촉매를 도금한 후 표면 SEM 사진이다. 환원전류밀도 0.01 A/cm²에서 도금 시, 약 1~2 µm 반구형의 Co-P 입자들이 치밀하게 성장한 것으로 나타났다. 환원전류밀도가 0.05 A/cm²로 증가함에 따라, 구형의 Co-P 촉매가 도금되었으며, 이때 Co-P 촉매는 다공성 구조를 가지는 것으로 확인되었다. 구형의 Co-P 입자에서는 grain boundary를 따라 crack이 생성된 것이 관찰되었으며, 임계 크기 이상으로 성장한 Co-P 입자들은 crack propagation으로 인하여 내부에 void가 형성되었다. 환원전류밀도를 0.1 A/cm²로 더욱 증가시키면, 구형의 Co-P 입자뿐만 아니라, 높은 과전압으로 인하여 dendrite가 생성되는 것으로 나타났다. EDS 분석 결과, 0.01, 0.05, 0.1 A/cm²의 환원전류밀도를 인가하여 제조된 Co-P 촉매 내의 P 농도는 각각 6.7, 8.7, 10.8 at.%로 환원전류밀도가 증가함에 따라 P 농도가 점차 증가하였다.

Fig. 3은 환원전류밀도가 Co-P 촉매의 결정구조에 미치는 영향을 조사하기 위하여 XRD 분석을 수행한 결과이다. 환원전류밀도 0.01~0.1 A/cm²에서 도금된 Co-P 촉매는 모두 Cu 기관의 peak를 제외하면 약 45°에서 broad Co-P peak만이 관찰되었으며, 이는 환원전류밀도에 관계없이 모두 비정질 구조의 Co-P 촉매가 형성되었음을 의미한다. 그러나 환원전류밀도가 증가함에 따라 점차 broad Co-P peak의 강도는 낮아지는 것으로 나타났으며, 따라서 환원전류밀도가 증가함에 따라 결정의 무질서도(degree of disorder)가 증가하는 것으로 사료된다.

환원전류밀도가 알칼리 NaBH₄ 용액 내에서

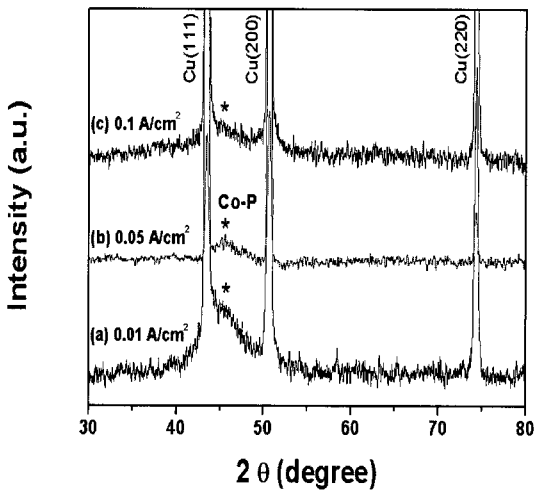


Fig. 3 XRD spectra for Co-P catalysts electroplated on Cu in Co-P bath at a cathodic current density of 0.01, 0.05, 0.1 A/cm²

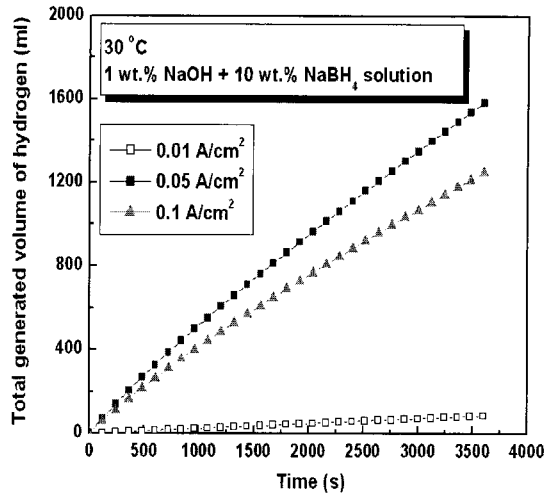


Fig. 4 Effects of cathodic current density on the hydrogen generation kinetics of the Co-P catalysts, electroplated on Cu from the Co-P bath, in 1 wt.% NaOH+10 wt.% NaBH₄ solution at 30°C

Co-P 촉매의 수소발생특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 0.01, 0.05, 0.1 A/cm²의 환원전류밀도를 인가하여 제조된 Co-P 촉매를 30°C 1 wt.% NaOH+10 wt.% NaBH₄ 용액 내에 침지하여 각각의 수소발생속도를 측정하였다(Fig. 4). 환원전류밀도가 0.01 A/cm²에서 0.05 A/cm²으로 증가함에 따라 Co-P 촉매의 수소발생속도는 150 ml/min.g-catalyst에서 2290 ml/min.g-catalyst로 급격하게 증가하였으며, 이는 Co-P 촉매 활성도의 증가뿐만 아니라, Fig. 2에서와 같이 Co-P 촉매가 비다공성 구조에서 다공성 구조로 변화함에 따라 표면적이 증가하여, catalytic site가 증가하였기 때문으로 사료된다. 그러나 환원전류밀도가 0.1 A/cm²까지 더욱 증가함에 따라, 수소발생속도는 1800 ml/min.g-catalyst로 감소하였으며, 이는 dendrite의 형성으로 Co-P 입자의 응집이 진행되어 촉매 표면적이 감소하였기 때문으로 사료된다.

이상의 결과로부터 Co-P 촉매의 미세구조는 환원전류밀도에 따라 크게 변화하였으며, 환원전류밀도 0.05 A/cm²에서 도금 시, 넓은 표면적을 가지는 다공성 Co-P 촉매가 형성되어 알칼리 NaBH₄ 용액 내에서 수소발생속도가 매우 높은 것으로 나

타났다.

3.2 도금시간의 영향

도금시간이 Co-P 촉매의 미세구조 및 수소발생특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 환원전류밀도 0.05 A/cm²에서 1, 5, 10, 15 min 동안 도금하여 Co-P 촉매를 제조하였다.

Fig. 5는 Co-P 도금용액 내에 Cu를 침지하고 환원전류밀도 0.05 A/cm²에서 1, 5, 10, 15 min 동

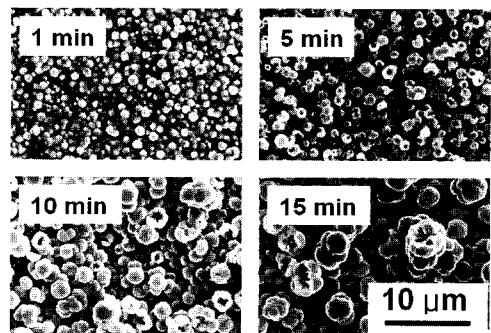


Fig. 5 SEM micrographs on the surface morphologies of Co-P catalysts electroplated on Cu in the Co-P bath at cathodic current density of 0.05 A/cm² from 1 to 15 min

안 도금 후 표면 형상이다. 1 min 동안 도금된 Co-P 촉매는 Cu substrate의 표면형상(Fig. 1)과 동일한 것으로 나타났으며, 구형의 Co-P 입자들이 관찰되었다. 5 min 동안 도금 시, crack 및 void 등이 존재하는 약 1~2 μm 의 구형 입자들이 관찰되었다. 도금시간이 15 min 까지 증가함에 따라 Co-P 촉매 입자가 성장하여 3~4 μm 의 구형 입자들이 응집되어 존재하였으며, 도금시간이 증가하여도 Co-P 촉매의 다공성 구조는 유지되는 것을 확인할 수 있었다. EDS 분석 결과 도금시간이 1 min에서 5 min으로 증가함에 따라 Co-P 촉매 내 P의 농도는 15.87 at.%에서 8.65 at.%로 급격히 감소하였으나, 이 후 도금시간이 15 min까지 증가하여도 촉매 내 P의 농도는 크게 변화하지 않는 것으로 나타났다(Fig. 6).

Fig. 7은 도금시간이 알칼리 NaBH_4 용액 내에서 Co-P 촉매의 수소발생특성에 미치는 영향을 보여준다. 1, 5, 10, 15 min 동안 도금된 Co-P 촉매의 30°C 1 wt.% NaOH+10 wt.% NaBH_4 용액에서 수소발생속도는 각각 1635, 2290, 2305, 2543 ml/min.g-catalyst로 측정되었으며, 도금시간이 증가함에 따라 Co-P 촉매의 수소발생량이 점차 증

가하는 것으로 나타났다. 즉, 수소발생량이 도금된 Co-P 촉매 무게에 직선적으로 비례하는 것으로 확인되었으며, 이는 Co-P 촉매가 다공성 구조를 가지기 때문에 도금층 표면 뿐만 아니라 내부의 Co-P 입자들도 모두 NaBH_4 가수분해반응에 참여하는 것을 의미한다. 특히 15 min 동안 도금된 Co-P 촉매의 수소발생속도가 5 min, 10 min 도금한 촉매보다 약간 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 촉매 무게가 증가함에 따라 식(1)과 같이 NaBH_4 가수분해반응을 통한 반응열이 증가하게 되어, 알칼리 NaBH_4 용액의 온도가 상승하기 때문으로 사료된다.

3.3 온도의 영향

알칼리 NaBH_4 용액의 온도가 Co-P 촉매의 수소발생특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Co-P 도금용액에서 0.05 A/cm²의 환원전류밀도를 5 min 동안 인가하여 다공성 Co-P 촉매를 제조하였다.

Fig. 8은 1 wt.% NaOH+10 wt.% NaBH_4 용액의 온도가 10~40°C로 변화함에 따라 Co-P 촉매의 수소발생특성의 변화를 보여준다. 온도가 10,

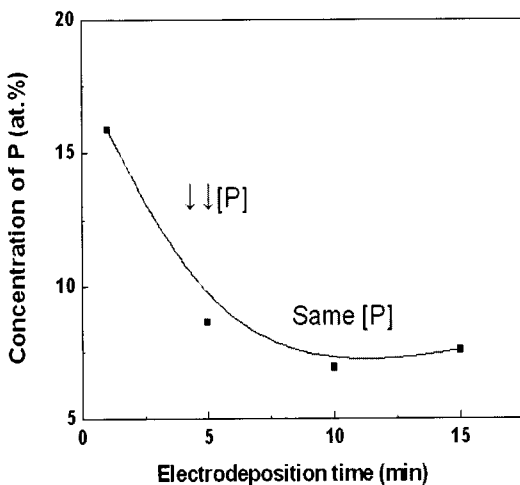


Fig. 6 Chemical composition of the electrodeposited Co-P catalysts as a function of electrodeposition time in which Co-P was deposited on Cu from 0.1 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.8 \text{ M NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0.6 \text{ M NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ solution at 22±2°C

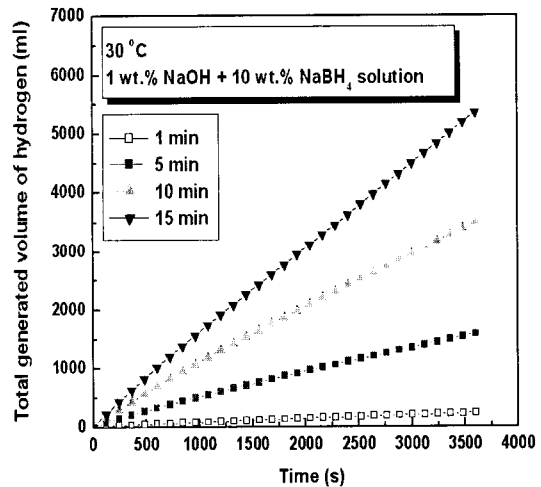


Fig. 7 Effects of electrodeposition time on the hydrogen generation kinetics of the Co-P catalysts, electrodeplated on Cu from the Co-P bath at cathodic current density of 0.05 A/cm², in 1 wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH_4 solution at 30°C

20, 30, 40°C로 증가함에 따라 Co-P 촉매의 수소 발생속도는 475, 988, 2290, 4998 ml/min.g-catalyst로 크게 증가하였다. 반응속도는 식(2)와 같은 관계를 가진다.

$$r = k_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

식(2)를 이용하여 Co-P 촉매 침지 시, 1 wt.% NaOH+10 wt.% NaBH₄ 용액의 가수분해반응에 필요한 활성화 에너지는 약 57.7 kJ/mol로 계산되었다. Amendola 등은 IRA-400 위에 담지된 Ru 촉매를 1 wt.% NaOH+7.5 wt.% NaBH₄ 용액에 침지 시, 가수분해반응에 필요한 활성화 에너지는 약 56 kJ/mol로 보고하였다⁵⁾. 따라서 Co-P 촉매는 알칼리 NaBH₄ 용액의 가수분해반응에 대하여 Ru 촉매와 같이 매우 높은 촉매 활성도를 가지는 것으로 사료된다.

4. 결 론

전기도금을 이용하여 Co-P 촉매를 제조하고, 환원전류밀도 및 도금시간이 촉매의 미세구조 및 알칼리 NaBH₄ 용액의 가수분해반응에 미치는 영향을 조사하였다.

- 1) 환원전류밀도가 0.01 A/cm²에서 0.05 A/cm²으로 증가함에 따라 Co-P 촉매는 비다공성 구조에서 다공성 구조로 변화하였으며, 촉매 표면적이 크게 증가하여 수소발생속도 또한 향상되었다. 그러나 0.1 A/cm²에서 도금 시, dendrite의 형성으로 인하여 촉매의 표면적이 감소하게 되고, 수소발생속도는 다시 감소하였다.
- 2) 환원전류밀도 0.05 A/cm²를 인가하여 Co-P 촉매 제조 시, 도금시간이 증가함에 따라 Co-P 촉매의 수소발생량은 증가하였다. 이는 Co-P 촉매가 다공성 구조이기 때문에 표면의 촉매 입자뿐만 아니라 도금층 내부의 촉매 입자까지 모두 가수분해반응에 참여하였기 때문이다.
- 3) 환원전류밀도 0.05 A/cm²을 5 min 동안 인가하

여 제조된 다공성 Co-P 촉매를 이용하여 알칼리 NaBH₄ 용액의 가수분해반응 시, 활성화 에너지는 57.7 kJ/mol로 Ru의 경우 56 kJ/mol와 거의 동일한 것으로 나타났으며, 30°C 1 wt.% NaOH+10 wt.% NaBH₄ 용액에서 2290 ml/min.g-catalyst의 매우 높은 수소발생속도를 보였다.

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., Vol. 84, 1962, p. 1493.
- 8) S. U. Jeong, R. K. Kim, E. A. Cho, H. J. Kim, S. W. Nam, I. H. Oh, S. A. Hong, S. H. Kim, J. Power Sources, Vol. 144, 2005, pp. 129-134.
- 9) J. H. Kim, H. Lee, S. C. Han, H. S. Kim, M. S. Song, J. Y. Lee, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, pp. 263-267.