

# 비결정질 코발트 인산염 합성 및 NaBH<sub>4</sub> 가수분해를 통한 수소발생 촉매 활성 연구

김영용 · 박준범\*<sup>†</sup> · 권기영<sup>†</sup>

경상대학교 화학과, 경상대학교 기초과학연구소, \*전북대학교 화학교육학부  
(2015년 10월 1일 접수, 2015년 10월 17일 심사, 2015년 10월 23일 채택)

## Synthesis of Cobalt Phosphates and their Catalytic Properties of the Hydrogen Generation from the Hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>

Youngyong Kim, Joon Bum Park\*<sup>†</sup>, and Ki-Young Kwon<sup>†</sup>

Department of Chemistry and RINS, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

\*Department of Chemistry Education and Institute of Fusion Science, Chonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

(Received October 1, 2015; Revised October 17, 2015; Accepted October 23, 2015)

### 초 록

본 연구에서는 실온에서 간단히 염기의 양을 조절함으로써 세 가지 종류의 서로 다른 형태의 비결정질의 cobalt phosphate를 합성하였다. 합성된 샘플의 결정성과 형태를 X-Ray Diffraction (XRD)과, Scanning Electron Microscopy (SEM)를 통하여 확인하였으며, sodium borohydride의 수소발생 불균일 촉매로서 적용하였다. 촉매들 중에서 실온에서 합성한 비결정질의 cobalt phosphate 중에서 염기의 양이 가장 적은 10 nm 이하의 얇은 판상 형태의 촉매가 표면적이 넓어 가장 좋은 수소 발생 촉매활성을 보였다.

### Abstract

Amorphous cobalt phosphates were synthesized with their distinct morphology by controlling the amount of base in the synthetic condition. The crystallinity and morphology of cobalt phosphates were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The prepared cobalt phosphates were applied as a heterogeneous catalyst for generating hydrogen gas from the hydrolysis reaction of sodium borohydride. We found that the catalyst prepared using the least amount of base condition at room temperature showed a plate shape with less than 10 nm thickness, which resulted in the best catalytic activity among all catalysts due to the large surface area.

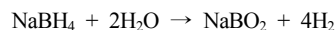
**Keywords:** cobalt phosphate, hydrogen generation, heterogeneous catalyst, sodium borohydride

## 1. 서 론

미래 청정 에너지 저장 수단으로 각광을 받고 있는 수소 에너지의 현실화를 위해서는 경제적인 방법으로 수소의 발생과 더불어, 안정된 형태의 수소 저장 방식의 개발이 필수적 과제이다[1,2]. 수소 저장법으로 고압 형태, 액체수소로의 고전적인 방법과 더불어, 최근에 상온에서 가역적 형태의 수소의 탈착 및 흡착이 가능한 신소재 개발 등으로 활발한 연구가 진행되고 있다[3,4]. 특히 비교적 수소 함유량이 19.5 wt%로 높은 암모니아 보레인(NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>)을 암모니아로부터 합성이 가능하고 재사용이 가능하다는 사실이 발표된 이후로 활발한 연구가 진행되고 있는 중이다. 또한 다양한 형태의 금속수소화물이 안정

하고 편리한 수소 저장 방식으로 관심이 높아지고 있다. 이러한 금속 수소화물 중에서 sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>)의 경우 실온 대기압 상태에서 안정하고 알칼리 수용액상에서 수소의 발생 속도를 조절이 가능하다는 사실 때문에 많은 연구가 진행되고 있다[5,6].

NaBH<sub>4</sub>는 흰색의 고체상 물질로서 주로 화학반응에서 환원제로 사용되며 수소 저장 측면에서는, 10.8 wt%의 높은 수소저장밀도를 가지므로, 현재 수소연료전지의 수소공급원 물질로서 연구가 활발히 진행 중이다. 수용액 상에서의 물에 의한 가수분해 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



NaBH<sub>4</sub>의 가수분해 반응을 위한 촉매로서는 Ru, Ag, Pd, Pt 등이 우수한 촉매활성을 보인다고 알려져 있다[7-9]. 하지만 이러한 전이금속들은 가격 경쟁력 측면에서 뒤떨어지므로 귀금속을 대체할 저가의 전이금속을 이용한 촉매연구가 활발히 연구되어지고 있는데, 이러한 전이금속 중 코발트를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 예로서 최근에 Jiang은 탄소 스폰지에 은-코발트 나노입자를 도입한 촉매를,

<sup>†</sup> Corresponding Author: J. B. Park, Chonbuk National University, Department of Chemistry Education and Institute of Fusion Science, Jeonju 54896, Korea / K.-Y. Kwon, Gyeongsang National University, Department of Chemistry and RINS, Jinju 52828, Korea  
Tel: +82-55-772-1493  
e-mail: joonbumpark@jbnu.ac.kr, kykwon@gnu.ac.kr

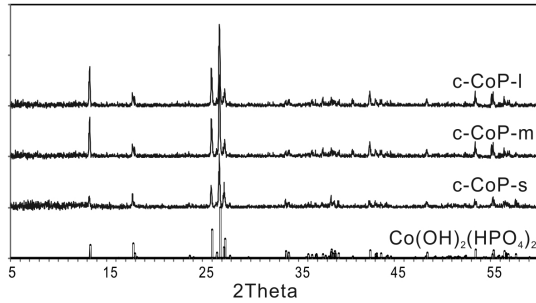


Figure 1. XRD patterns of the prepared c-CoP-l, c-CoP-m and c-CoP-s.

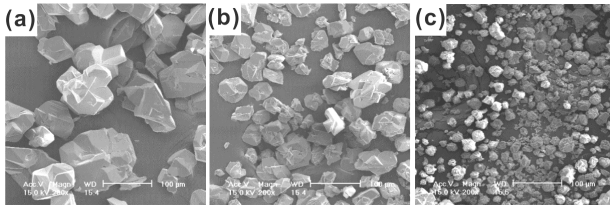


Figure 2. SEM images of c-CoP-l (a), c-CoP-m (b) and c-CoP-s (c).

Wang은 별집모양의 세라믹 물질을 지지체로 하여 코발트-몰리브덴-보론 화합물을 이용한 촉매를 sodium borohydride로부터 수소발생시키는 연구를 발표하였다[10,11]. 또한 코발트를 무기물이 아닌 유기물 지지체인 polyacrylonitrile이나 생체고분자에 고형화시켜 물의 가수분해 반응으로부터 수소를 발생시키는 연구를 수행하였으며, 제올라이트나 알루미늄산화물에 고형화시킨 촉매에 대한 수소발생 성능이 우수함이 입증되었다[12,13].

본 단신에서는 염기의 양을 조절하여 서로 다른 형태의 코발트 인산염(cobalt phosphate)을 합성하였고 이들 촉매들의  $\text{NaBH}_4$ 의 가수분해 반응에 의한 촉매활성에 대하여 평가하였다.

## 2. 실험

비결정질의 코발트 인산염의 합성은 다음과 같은 절차를 따른다. 20 mL 증류수에 1.72 mmol의  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에 5.16 mmol의  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 교반하면서 적하한다. 각각의 혼합 용액에  $\text{NH}_4\text{OH}$  용액 1.2, 1.8, 2.6 mL를 천천히 교반하면 적하한다. 24 h 반응 후에 침전물을 여과하여 증류수로 3번 세척하였다. 그리고 얻어진 분홍 및 푸른색의 침전물을 진공 상에서 하루 동안 건조시켰다. 결정질의 코발트 인산염의 합성은 비결정질의 합성법에서  $\text{NH}_4\text{OH}$  용액을 각각 천천히 적하한 후 오토클레이브(autoclave) 내부의 테프론 용기(Teflon vessel)에 혼합액을 넣고 밀봉시킨 후, 전기로 내부에서 180 °C, 24 h 동안 가열하였다. 가열이 종료되고 실온에서 오토클레이브를 냉각시킨 후, 50 mL 원심분리기용 튜브(Conical Tube 50150, SPL)에 혼합액을 넣고 원심 분리기(4500 rpm, 3 min)를 이용하여 증류수로 3번 세척하였다. 원심 분리를 통하여 얻어진 침전물을 진공 상에서 하루 동안 건조시켰다. 이와 같은 과정으로 생성된 샘플들을 “x-CoP-y”로 명명하였는데 여기서 x는 결정성(crystalline)이면 c, 비결정성(amorphous)이면 a로 나타내었고, 또한  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 양 1.2 mL (small), 1.8 mL (midium), 2.6 mL (large)에 따라 s, m, l로 각각 나타내었다. 실험에서 얻어진 모든 고체 샘플들은 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Cu K α 0.15406 nm, Bruker, D8)을 통하여 결정성을 측정하였으며, 샘플들의 형상을 파악하기 위하여 주사형 전자 현미경(SEM, JSM-6380LV)을, 그리고 Brunauer-Emmett-Teller 방법(ASAP-

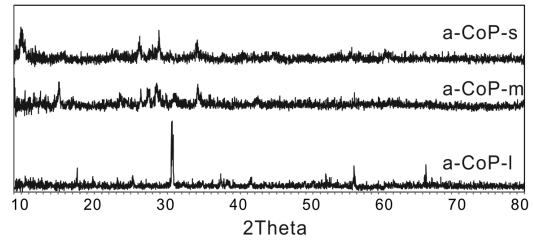


Figure 3. XRD patterns of the prepared a-CoP-l, a-CoP-m and a-CoP-s.

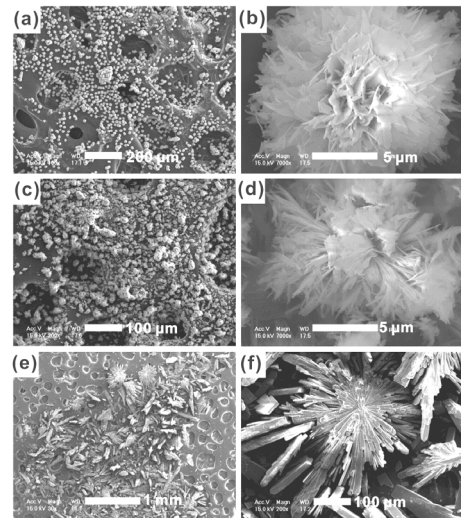


Figure 4. SEM images of a-CoP-s (a), (b), a-CoP-m (c), (d) and a-CoP-l (e), (f).

2020M)으로 비표면적을 측정하였다.

수소발생실험에서 시약은 sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ , ALDRICH), sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ , SAMCHUN PURE CHEM.)를 사용하였다.  $\text{NaBH}_4$ 의 가수분해 반응의 수소 발생 속도 측정은 반응 종료까지 생성되는 수소의 부피를 volumetric 플라스크를 이용한 수상치환 방법으로 수행하였다. 둥근바닥 플라스크에 0.2 g  $\text{NaBH}_4$ 의 자동 가수분해를 방지하기 위하여 1 wt%  $\text{NaOH}$  수용액에 녹인 후 촉매를 첨가한 이후부터 발생하는 수소 기체의 양을 1 min 단위로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 오토클레이브를 이용하여 수열합성법을 통하여 합성된 코발트 인산염의 XRD 회절 패턴을 분석한 사진이다. 첨가한 염기의 양에 관계없이 모든 샘플이  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)_2$  (JCPDS # 01-079-2238)임을 확인하였다.

Figure 2는 주사형 전자 현미경을 이용하여 수열합성법을 통하여 합성된 코발트 인산염 시료들의 형상이다. 수열합성법을 통하여 합성된 모든 샘플은 각이진 타원형 모양이고, 염기의 양이 증가함에 따라 결정의 크기가 증가하였다. 염기의 양이 가장 많은 c-CoP-l의 크기는 100 nm 이상의 크기를 보였으며, 염기의 양이 가장 작은 c-CoP-s는 10-20 nm 크기를 보였다.

Figure 3는 오토클레이브를 사용하지 않고 실온에서 합성한 코발트 인산염의 XRD 회절 패턴이다. 염기의 양이 가장 많이 첨가된 a-CoP-l를 제외한 a-CoP-s, a-CoP-m은 강한 회절 패턴을 보이지 않음으로 비결정질이라는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 a-CoP-l는 2Theta 값이 31° 정도에서 강한 회절을 보였지만 이는 앞에서 오토클레이브를 이

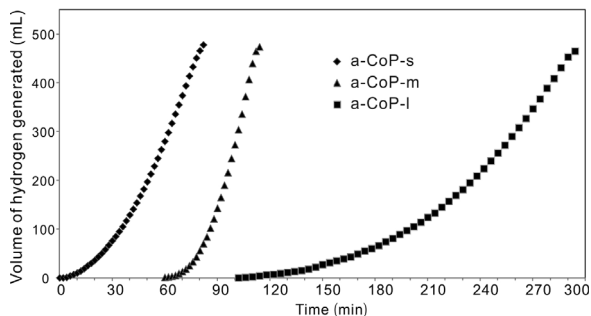


Figure 5. Hydrogen generation kinetics from the hydrolysis of sodium borohydride using of a-CoP-I, a-CoP-m and a-CoP-s.

용해서 합성한  $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)_2$ 와는 일치하지 않았다. a-CoP-I 샘플은 기존의 구조가 알려진 코발트 인산염의 회절 패턴 비교에서 정확히 일치하는 코발트 인산염이 존재하지 않았다. 그러므로 다른 안정한 결정으로 가는 중간체일 가능성이 있다고 예상된다.

Figure 4는 주사형 전자 현미경을 이용하여 실온에서 합성된 코발트 인산염 시료들의 형상이다. Figure 4 (a), (b)는 염기의 양이 가장 작은 조건에서 합성한 a-CoP-s의 이미지로서 전체적으로는 꽃모양을 지니고, 꽃잎 하나는 10 nm 나노미터 이하의 두께와 5  $\mu\text{m}$  미만의 길이의 판상 형태를 나타내었다. Figure 4 (c), (d)는 염기의 양이 중간 조건에서 합성한 a-CoP-m의 이미지로서 전체적으로는 a-CoP-s의 이미지와 비슷하지만 각각의 판상이 쪼개어진 형태와 판상의 두께가 늘어난 형태를 나타내고 있다. 마지막으로 Figure 4 (e), (f)는 염기의 양이 가장 많은 조건에서 합성한 a-CoP-I의 이미지로서 얇은 판상모양은 더 이상 관찰되지 않았으며, 막대모양의 형태를 나타내었다. 그리고 각각의 막대의 폭은 10-20  $\mu\text{m}$  내외이고 길이는 100  $\mu\text{m}$  이상이였다. 전체적으로는 첨가한 염기의 양이 많아짐에 따라 얇은 판상 모양에서 막대 모양으로 크기가 20배 이상 증가하고 결정성도 향상됨을 알 수 있다.

Figure 5는 상온 상압 상태에서 촉매에 따른 sodium borohydride 가수분해 반응에 의한 수소발생 특성을 나타낸 그래프이다. 촉매활성은 염기의 양이 가장 적게 들어간 a-CoP-s 가장 좋았다. 즉 촉매 투입과 동시에 수소가 발생하여 80 min 이전에 수소가 모두 발생하였다. 염기의 양이 중간인 a-CoP-m은 초기 수소 발생까지 근 1 h의 시간이 걸렸으면 120 min에서 완전히 수소가 발생하였다. 그리고 a-CoP-I는 촉매활성이 가장 저조하였으며, 100 min의 수소 초기 발생 시간이 있었으며, 300 min에 반응이 종료되었다. 이러한 반응성의 차이는 샘플의 크기와 매우 밀접한 연관이 있다고 여겨진다. 3가지 비결정질 촉매에 대한 BET 방법을 사용하여 측정된 비표면적은 각각 a-CoP-s : 23  $\text{m}^2/\text{g}$ , a-CoP-m : 7.2  $\text{m}^2/\text{g}$ , a-CoP-I : 0.2  $\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 즉 a-CoP-s 샘플이 가장 좋은 이유는 꽃잎모양의 얇고 크기가 작은 판상 모양으로 표면적이 가장 넓으므로 수소 발생 속도가 가장 빠르다고 생각되어진다.

#### 4. 결 론

본 연구는 코발트 인산염을 오토클레이브를 이용한 수열합성법과 실온에서 염기의 양을 달리하여 합성하였다. 실온에서 합성된 코발트 인산염의 형태는 염기의 양에 매우 의존하다는 것을 확인하였다. 특히 염기의 양이 가장 작은 조건에서 합성한 코발트 인산염은 꽃모양으로 판상으로 이루어져 있으며 판상의 두께가 수 nm임을 확인하였다. 이들 촉매들을 sodium borohydride 가수분해 반응에 의한 수소발생 실험에서 판상모양의 코발트 인산염의 촉매 활성이 가장 좋았는데, 이는 넓은 표면적 때문이라고 여겨진다.

## 감 사

이 논문(저서)는 2014년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2015H1C1A1035812).

## References

1. J. A. Turner, Sustainable hydrogen production, *Science*, **305**, 972-974 (2004).
2. X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nat. Mater.*, **8**, 76-80 (2009).
3. T. Hugel, M. F. Kuhnel, and D. Lentz, Hydrazine Borane: A promising hydrogen storage material, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7444-7446 (2009).
4. S. C. Marinescu, J. R. Winkler, and H. B. Gray, Molecular mechanisms of cobalt-catalyzed hydrogen evolution, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **109**, 15127-15131 (2012).
5. D. J. Collins and H.-C. Zhou, Synthesis and characterization of prussian blue modified magnetite nanoparticles and its application to the electrocatalytic reduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *J. Mater. Chem.*, **17**, 3154-3159 (2007).
6. J. C. Walter, A. Zurawski, D. Montgomery, M. Thornburg, and S. Revankar, Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts, *J. Power Sources*, **179**, 335-339 (2008).
7. J. W. Jaworski, D. Kim, K. Jung, S. Kim, J. H. Jung, J. O. Jeong, H. S. Jeon, B. K. Min, and K.-Y. Kwon, Surface modification of hydroxyapatite for hydrogen generation, *J. Colloid Interface Sci.*, **358**, 598-603 (2011).
8. M. Rakap and S. Özkar, Hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane using cobalt-nickel-phosphorus (Co-Ni-P) catalyst supported on Pd-activated  $\text{TiO}_2$  by electroless deposition, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 7019-7027 (2011).
9. D. Elik, S. Karahan, M. Zahmakiran, and S. Özkar, Hydrogen generation from the hydrolysis of hydrazine-borane catalyzed by rhodium (0) nanoparticles supported on hydroxyapatite, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 5143-5151 (2012).
10. L. Ai, X. Liu, and J. Jiang, Synthesis of loofah sponge carbon supported bimetallic silver-cobalt nanoparticles with enhanced catalytic activity towards hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis, *J. Alloys Compd.*, **625**, 164-170 (2015).
11. D.-W. Zhuang, H.-B. Dai, Y.-J. Zhong, L.-X. Sun, and P. Wang, A new reactivation method towards deactivation of honeycomb ceramic monolith supported cobalt-molybdenum-boron catalyst in hydrolysis of sodium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 9373-9381 (2015).
12. F. Li, E. E. Arthur, D. La, Q. Li, and H. Kim, Immobilization of  $\text{CoCl}_2$  (cobalt chloride) on PAN (polyacrylonitrile) composite nanofiber mesh filled with carbon nanotubes for hydrogen production from hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$  (sodium borohydride), *Energy*, **71**, 32-39 (2015).
13. L. Ai, X. Gao, and J. Jiang, In situ synthesis of cobalt stabilized on macroscopic biopolymer hydrogel as economical and recyclable catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis, *J. Power Sources*, **257**, 213-220 (2015).