

Co-Ni-P-B/Ni foam 촉매에서 NaBH₄ 가수분해를 통한 수소 발생

박대일*, 김태규*[†]

*조선대학교 항공우주공학과

Hydrogen Generation from NaBH₄ Hydrolysis on Co-Ni-P-B/Ni Foam Catalyst

DAIL PARK*, TAEGYU KIM*[†]

*Department of Aerospace Engineering, Chosun Univ., 375 Seosuck-dong,
Dong-gu, Gwangju, 501-759, Korea

ABSTRACT

Co-B, Co-P-B, Co-Ni-B and Co-Ni-P-B catalysts supported on Ni foam were prepared using electroless plating in the present study. The surface morphology of the catalysts/Ni foam was observed using SEM and EDS analysis. The Co-Ni-P-B/Ni foam catalyst showed the superior performance on hydrogen generation due to the uniform formation of catalyst particles on the Ni foam surface. The characteristics of hydrogen generation with Co-Ni-P-B/Ni foam catalyst was investigated at the variety of NaBH₄ and NaOH concentrations. Durability test was performed, resulting in the stable hydrogen generation for 6 hours.

KEY WORDS : Hydrogen generation(수소생성), NaBH₄(수소화붕소나트륨), Hydrolysis(가수분해), Electroless plating(무전해 도금), Ni foam(니켈폼)

1. 서 론

현재 많이 사용되고 있는 2차 전지는 낮은 에너지 밀도를 가지고 있어 장시간 사용하는데 문제를 가지고 있다. 하지만 연료 전지는 2차전지보다 더 높은 에너지 밀도를 가지고 있어 고에너지 밀도를 필요로 하는 소형 무인기나 로봇의 동력원으로 적합하다고 판단된다¹⁾. 하지만 고에너지 밀도의 연료 전지 개발을 위해서는 고밀도로 수소를 저장할 수 있는 방식이 필수적이다. 수소를 저장하는 방식에

는 압축저장, 액체수소, 금속 수소화물, 탄화수소 개질, 화학 수소화물 등이 있다.

압축 저장 방식을 사용할 경우 350기압 이상의 높은 충전 압력이 요구된다. 액체 수소는 -252.7°C의 낮은 온도에서 저장이 가능하다. 개질 방식 같은 경우 높은 개질 온도, 금속 수소화물은 무겁고 부피가 크기 때문에 소형무인기나 로봇 같은 휴대용 장치에 적용하기 힘들다.

이에 대한 대안으로 최근 화학 수소화물이 대체 저장 방식으로 관심이 높아지고 있다. 다양한 화학 수소화물 중에서도 NaBH₄의 경우 안정하고 불연성의 알칼리 수용액으로써 저장 및 취급이 용이하다.

[†]Corresponding author : taegyuk@chosun.ac.kr

[접수일 : 2010.7.30 수정일 : 2010.8.16 게재확정일 : 2010.10.20]

또한 상대적으로 높은 수소함량(10.8%)을 가지고 있으며, 재생 가능하며 친환경 연료로써, 깨끗한 수소를 생성할 수 있는 장점을 가지고 있다. NaBH₄ 수용액으로부터 수소를 생성하기 위한 가수분해 반응식은 아래와 같다²⁾.



NaBH₄의 가수분해 반응을 위해 Ru, Pd, Pt, Pt-Pd, Pt-Ru alloys³⁻⁸⁾ Co_xB, Ni_xB⁹⁻¹¹⁾, 등의 여러 가지 촉매가 사용된다. 귀금속 촉매는 우수한 성능을 보여 주지만, 수소 발생기에 적용하기에는 가격 경쟁력이 떨어진다. 귀금속 촉매를 대체할 저가의 촉매개발을 위해 많이 연구 하고 있는데, 이중 전이 금속 촉매가 활발히 연구되고 있다. 특히 Co-B, Ni-B와 같은 전이 금속 촉매는 NaBH₄ 수용액에서 가수분해 제어와 재사용 때문에 연료전지 개발에 높게 평가 된다.

최근 이탈리아의 R. Fernandes¹²⁾ 등은 화학적 환원법을 이용하여 분말형태의 Co-Ni-P-B촉매를 제조 및 실험하였고, Co-Ni-P-B촉매가 Co-B, Co-P-B촉매보다 수소발생 성능이 우수함을 입증하였다. 그러나 분말형태의 촉매를 반응기에 그대로 사용할 경우, 큰 압력 손실과 촉매 유실 등의 문제를 유발할 수가 있다. 따라서 촉매는 Ni foam과 같은 지지체에 담금 코팅(Dip-coating), 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition), 전기도금(electro-plating), 무전해 도금(electroless plating) 등의 방법으로 코팅된 형태로 사용하게 된다.

이 논문에서는 무전해 도금을 이용하여 Ni foam에 Co-Ni-P-B 촉매를 담지하였고, Co-B, Co-Ni-B, Co-P-B 촉매와의 성능비교 및 연료 조건에 따른 수소발생특성과 내구성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 촉매 준비

촉매를 담지하기 위해 다공성 구조와 낮은 밀도, 고온 및 화학적 안정성 등의 장점을 가지고 있는 Ni foam을 촉매지지체로 사용하였다. 사용한 Ni foam

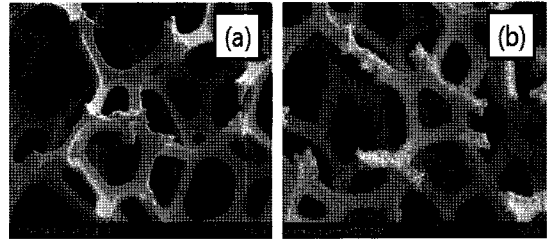


Fig. 1 Co-Ni-P-B catalyst supported on Ni foam : (a) Bare Ni foam, (b) After electroless plating.

은 약 1.20mm의 두께와 100ppi의 기공크기를 가진 것을 사용하였다. 촉매를 제조하기에 앞서 Ni foam은 에탄올에 담가 10분 동안 세척한 후 1분 동안 10wt.%의 HCl에 넣어 불순물 제거를 하였다¹³⁾.

Ni foam에 Co-Ni-P-B를 무전해 도금하기 위하여, NaBH₄가 환원제로서 사용 되었고, CoCl₂, NaH₂PO₄, NiCl₂는 촉매 전구체로 각각 사용하였다. Ni foam을 전구체에 1분 동안 담금 후 NaBH₄용액에 환원반응을 시켜 촉매를 Ni foam위에 올렸다. 이를 반복수행하여 Ni foam위에 올라가는 촉매량을 증가시킬 수 있었다. 실험에 사용할 촉매는 서로의 무게 비율을 맞추기 위해 도금 횟수를 조절하였다. Fig. 1에서 보듯이 최종적으로 Ni foam대비 올라간 촉매의 무게 비율은 14.6~20wt.%로 ± 2.7wt.%의 오차 범위를 가졌다.

2.2 촉매 성능평가

제조된 촉매의 수소 생성 성능 평가를 위해 Fig. 2에서 보듯이 반응기, 방습제(silica gel), 워터트랩

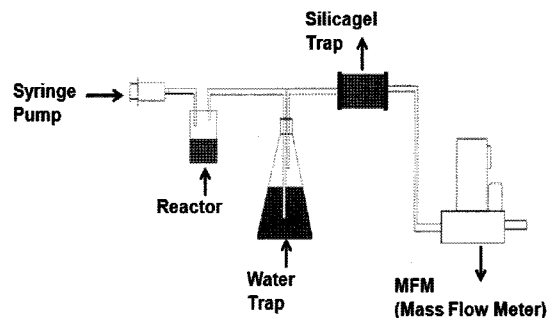


Fig. 2 Schematic diagram of the apparatus used for catalytic hydrolysis performance testing.

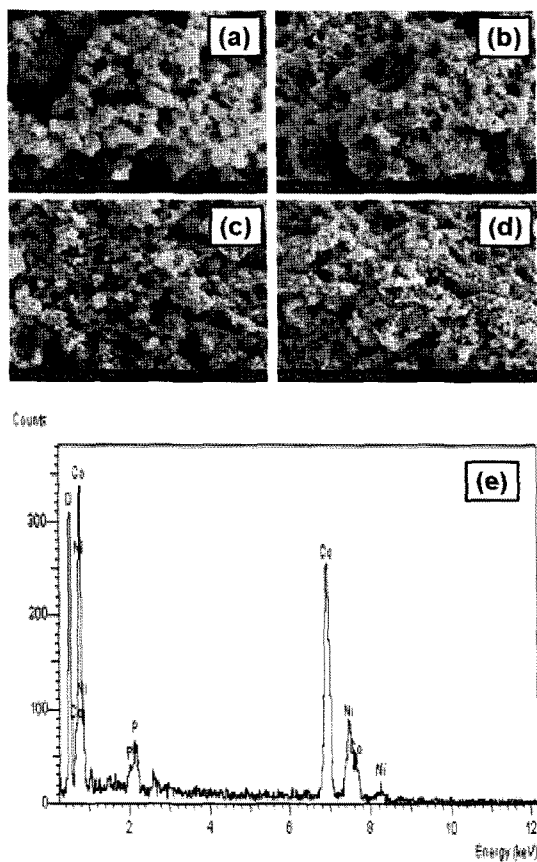


Fig. 3 SEM image and EDS analysis of catalyst/Ni foam : (a) Co-B, (b) Co-P-B, (c) Co-Ni-B, (d) Co-Ni-P-B, (e) EDS of Co-Ni-P-B/Ni foam.

(water trap), 질량유량계의 구성으로 실험 장치를 설치하였다.

연료로는 5wt.% NaBH₄ + 5wt.% NaOH 수용액을 사용하였다. 약 10ml를 주사기를 사용하여 공급하여 사용하였으며, 이때 실험에 사용된 촉매는 2cm × 2cm의 크기이며, 제조된 촉매를 반응시켜 나오는 수소의 유량을 측정 하였다. 또한 반응이 진행 되는 동안 반응기 내부의 온도 변화도 측정 하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 촉매 분석

Fig. 3은 무전해 도금을 통해 각각의 촉매가 코팅

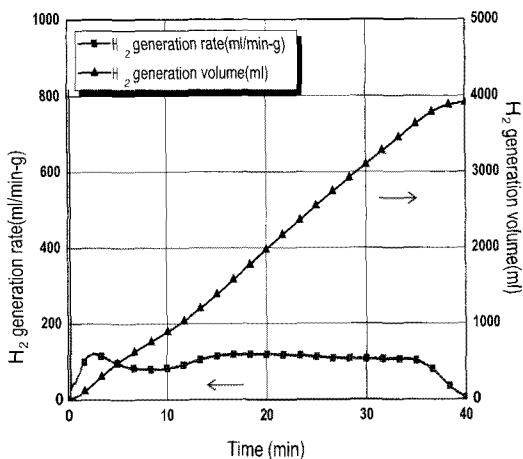


Fig. 4 Hydrogen generation rate of the Co-Ni-P-B catalyst as a function of the reaction time.

된 Ni foam의 SEM 사진과 촉매의 EDS 분석 결과를 보여주고 있다. EDS 분석을 통해 Ni foam 표면에 형성된 입자가 Co-Ni-P-B 촉매임을 확인하였다. SEM 사진에서 보듯이 Co-Ni-P-B 촉매의 경우 다른 Co-B, Co-P-B 등 보다 응집이 적은 것을 볼 수가 있다. 촉매의 경우 단위질량당 표면적이 넓을 수록 성능이 우수해 지는데, 이는 응집이 적을수록 단위질량당 표면적이 넓어져 NaBH₄ 가수분해반응에 참여하는 촉매의 양을 효과적으로 증가시킬 수 있다.

3.2 수소 생성률

반응 시간에 따른 수소 생성률 및 수소 발생량을 Fig. 4에 나타내었다. NaBH₄가 촉매와 접촉하는 순간 수소 생성률이 급격하게 상승하였고, 시간이 지나면서 수소 생성률이 일정하게 유지된 후 약 35분 후 부터 수소 생성률은 감소하기 시작되었다. 이는 주입했던 NaBH₄가 모두 반응하여 더 이상 반응할 NaBH₄가 없어 반응이 서서히 종료되는 것으로 확인된다. 10ml의 NaBH₄에서 발생된 총 수소량은 40분 동안 약 3910.67ml이다.

Fig. 5는 반응이 진행되는 동안 반응온도의 변화를 보여주고 있다. 반응기 안에서 NaBH₄와 촉매가

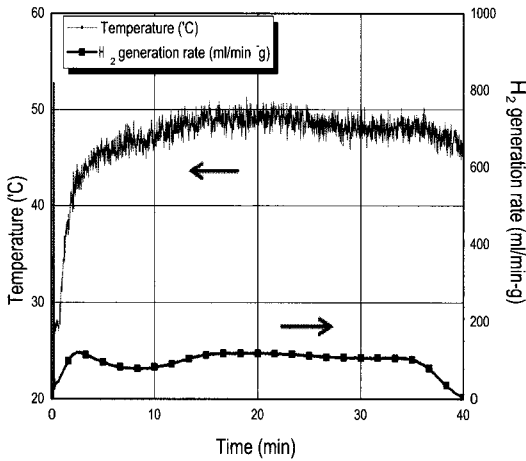


Fig. 5 Temperature change during the hydrolysis reaction.

접촉해 반응함으로써 온도가 증가하면서, 수소 발생량 또한 증가 한다는 걸 알 수가 있다. 이후 약 50°C까지 도달 후 더 이상의 온도상승 없이 유지가 되었고 유량 또한 일정하게 유지 되었다. 마지막 5분에서는 NaBH₄의 반응이 종료되면서 수소 유량 및 온도가 감소하는 것을 알 수가 있다.

3.3 촉매 성능 비교

Co-Ni-P-B 촉매와 다른 촉매와의 성능 비교 결

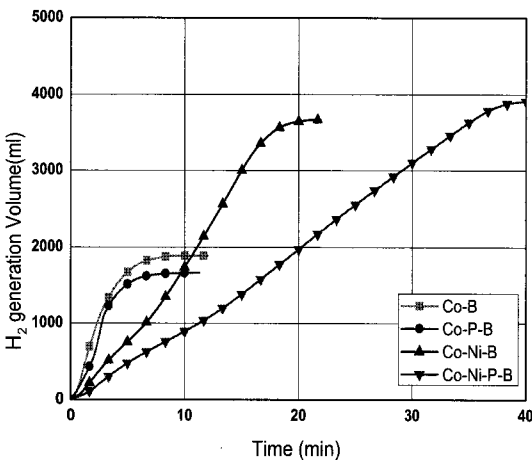


Fig. 6 Comparison of Co-Ni-P-B catalyst with the different catalysts (Co-B, Co-P-B, and Co-Ni-B).

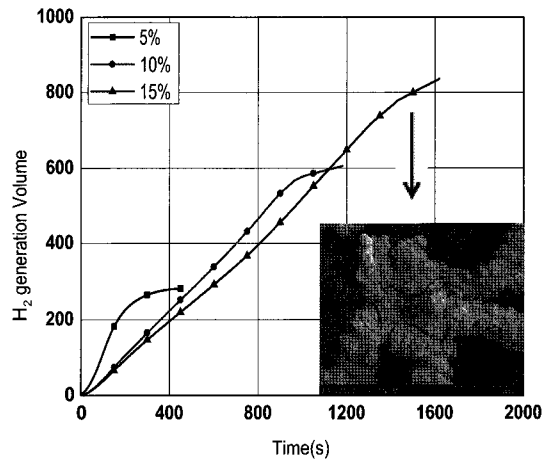


Fig. 7 Effect of NaBH₄ concentration on the H₂ generation volume at the fixed NaOH concentration.

과를 Fig. 6에 나타내었다. 처음 5분 동안은 Co-Ni-P-B 촉매 보다 다른 촉매들이 더 많은 수소가 발생하는 것을 알 수가 있었다. 그러나 Co-B, Co-P-B 같은 경우 약 10분이되기 전에 모든 반응이 끝나 더 이상의 수소 발생이 되지 않는 것을 볼 수가 있다. 이에 반해 Co-Ni-B, Co-Ni-P-B의 경우 꾸준한 수소 생성을 하였고 Co-Ni-B 또한 약 20분후에는 반응이 종료되었다. 이를 통하여 최종적으로는 Co-Ni-P-B 촉매가 3가지의 다른 촉매보다 수소 발생량이 많다는 것을 알 수가 있었다. 각각 촉매 활성의 영향이 다르므로 전환을 또한 차이를 보였다. 촉매의 경우 단위 질량당 표면적이 넓을수록 촉매의 성능이 좋아진다. Fig. 3에서 보면 Co-Ni-P-B촉매의 경우 언급한 것처럼 Co-B촉매 보다 덜 응집되고 Ni foam 표면에 균일하게 촉매입자가 형성되어서 Co-B보다 Co-Ni-P-B가 좋은 성능을 가질 수 있다.

3.4 NaBH₄ 농도에 따른 비교

Co-Ni-P-B촉매가 다른 촉매들 보다 우수 하다는 것을 보았으며, 이후 Co-Ni-P-B 촉매의 NaBH₄의 농도에 따른 수소 발생을 실험 하였다.

실험 조건은 각각 5, 10, 15wt.%의 농도를 가진 NaBH₄와 5wt.%의 NaOH 수용액으로 실험을 하였

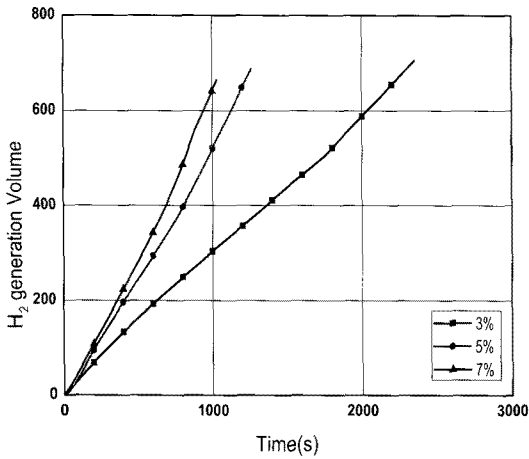


Fig. 8 Effect of NaOH concentration on the H₂ generation volume at the fixed NaBH₄ concentration.

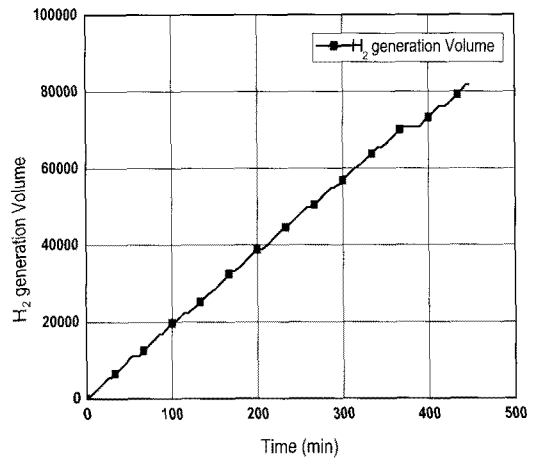


Fig. 9 Durability of the Co-Ni-P-B/Ni foam catalyst with 15 wt.% NaBH₄ and 5wt.% NaOH solution.

으며, Fig. 7과 같은 결과를 나타내었다. NaBH₄의 농도가 낮으면 수소 발생률은 높지만 그만큼 NaBH₄가 가진 수소 밀도는 낮기 때문에 고농도의 NaBH₄보다 수소 발생량은 적은 것으로 나타났다. 실험결과 15wt.%의 농도를 가진 NaBH₄ 수용액이 5wt.%의 NaBH₄ 수용액보다 수소가 약 3배정도 많이 발생하는 것으로 나타났다. 따라서 NaBH₄ 농도의 증가에 따른 촉매의 수소발생 성능 저하가 크지 않음을 알 수 있었다. 수소 발생량이 저농도보다 고농도가 낮게 나타나는 이유는 Fig. 7의 SEM사진에서 보듯이 NaBO₂가 석출되면서 촉매 표면에 도포되기 때문이다.

3.5 NaOH 농도에 따른 비교

NaOH 농도가 수소발생에 미치는 영향을 알아보기 위해, 15wt.% NaBH₄ 용액에서 NaOH 농도는 3, 5, 7wt.%로 나누어 각각 실험 하였다.

그 결과 Fig. 8과 같은 실험결과를 보였다. NaBH₄의 농도가 동일하기에 전체적인 수소 발생량은 거의 비슷하였다. 그러나 NaOH 농도에 따라 수소 발생 곡선의 기울기의 차가 생겼는데, NaOH의 농도가 저농도에서 고농도로 갈수록 기울기가 점차 커짐을 알 수가 있다. 기울기가 커진다는 것은 수소 발

생 속도가 저농도 일 때 보다 고농도 일 때 더 빠르다는 것을 의미한다.

3.6 내구성 테스트

촉매를 소형 무인기나 로봇에 사용하기 위해서는 장시간 사용 후에도 쉽게 촉매의 성능이 저하되지 않고 유지되어야 한다. 이를 위해 3cm × 2.5cm의 Co-Ni-P-B Ni foam 촉매를 제조하였다. Fig. 2의

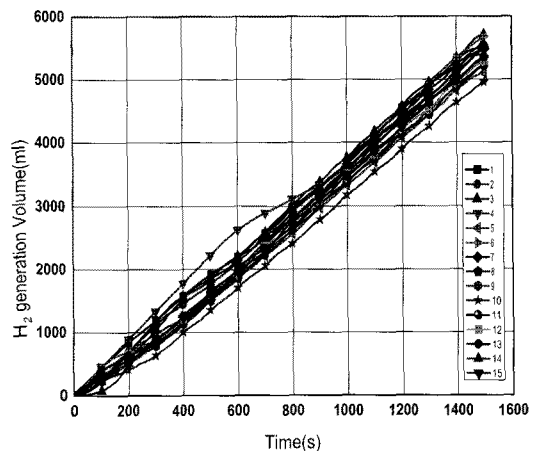


Fig. 10 Cyclic performance of the Co-Ni-P-B/Ni foam catalyst with 15wt.% NaBH₄ and 5wt.% NaOH solution.

실험 장치에 15wt.% NaBH₄와 5wt.% NaOH 수용액을 분당 1ml씩 흘려 25분씩 총 15번의 반복 실험을 하였다. 그 결과 Fig. 9와 같이 총 6시간이상 지속 반응 하였다. 이를 통하여 Co-Ni-P-B 촉매의 내구성이 어느정도 확보됨을 보일수가 있었다.

또한 15번의 실험동안 Fig. 10에서 보는 바와 같이 수소 유량의 큰 변화가 없는 것을 볼수가 있다. 약 ±5%의 수소 유량 차이를 보이지만 실험당시의 조건이나 연료의 주입에 따라 달라 질수 있기 때문에 촉매의 수소 발생 성능도 큰 변화가 없다고 할수 있다.

4. 결 론

NaBH₄ 수용액으로부터 수소를 생성시키기 위해 무전해 도금을 이용해 Co-Ni-P-B 촉매를 제작하였다. Co-Ni-P-B 촉매의 수소 발생 성능평가의 결과로부터 아래와 같은 결론을 도출하였다.

SEM 분석 결과 Co-Ni-P-B 촉매가 Co-B, Co-P-B, Co-Ni-B보다 응집이 적어 이를 통한 수소 발생 성능이 우수함을 볼 수 있었다. 이후 Co-Ni-P-B/Ni foam 촉매를 NaBH₄와 NaOH의 농도에 따라 실험하였고, NaBH₄의 경우 고농도로 갈수록 수소 발생량은 많아졌지만, 수소 발생 기율기는 저농도가 오히려 높은 것으로 나타났다. NaOH의 경우 동일한 NaBH₄의 농도를 사용 하였기에 수소 발생량은 차이가 거의 없지만, 수소 발생 기율기의 경우 NaOH가 고농도로 갈수록 기율기가 더 높아 지는 것을 볼수가 있었다.

장시간 테스트를 통해 Co-Ni-P-B/Ni foam 촉매가 6시간동안 별다른 성능 저하 없이 수소 발생이 유지 된다는 것 또한 확인 하였다¹⁴⁾.

참 고 문 헌

- 1) 김태규, 이기성, 권세진, “연료전지 무인항공기 설계 및 시험결과”, 한국 항공우주학회 2009년도 춘계학술대회 논문집, pp. 508-511.
- 2) H.I. Schlesinger, H.C. Brown, A.E. Finholt, J.R. Gilbreath, H.R. Hockstra, and E.K. Hyde, “Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen”, J. Am. Chem. Soc. Vol. 75, 1953, pp. 215-219.
- 3) S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua, M.T. Kelly, P.J. Petillo, and M. Binder : “An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solution and Ru Catalyst”, J. power sources, Vol. 85, 2000, pp. 186-189.
- 4) S.C. Amendola, S.L. Sharp-Goldman, M.S. Janjua, N.C. Spencer, M.T. Kelly, P.J. Petillo, and M. Binder, “A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst”, Int. J. Hydrog. Energy, 25, 2000, pp. 969-975.
- 5) G. Guella, C. Zanchetta, B. Patton, A. Miotello, “New Insights on the Mechanism of Palladium-Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride from 11B NMR Measurements”, J. Phys. Chem. B 110, 2006, pp. 17024-17033.
- 6) R. Pena-Alonso, A. Sicurelli, E. Callone, G. Caraturan, R. Raj, “A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ for fuel cells”, J. Power Sources 165, 2007, pp. 315-323.
- 7) Y. Kojima, K. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai, H. Hayashi, “Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide”, Int. J. Hydrogen Energy, 27, 2002, pp. 1029-1034.
- 8) V.I. Simagina, P.A. Storozhenko, O.V. Netskina, O.V. Komova, G.V. Odegova, T.Y. Samoilenko, A.G. Gentsler, “Effect of the nature of the active component and support on the activity of catalysts for the hydrolysis of sodium borohydride”, Kinet. Catal. 48, 2007, pp. 168-175.
- 9) B.H. Liu, Z.P. Li, S. Suda, “Nickel- and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride”, J. Alloy Compd. 415,

- 2006, pp. 288-293.
- 10) H. Dong, H.X. Yang, X.P. Ai, C.S. Cha, "Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst", *Int. J. Hydrogen Energy* 28, 2003, pp. 1095-1100.
 - 11) 조근우, 엄광섭, 권혁상, "Sodium Borohydride의 수소 발생을 위한 다공성 Co-P 촉매", *한국수소 및 신에너지 학회논문집*, Vol. 17, No. 4, 2006, pp. 448-453.
 - 12) R. Fernandes, N. Patel, A. Miotello, "Efficient catalytic properties of Co-Ni-P-B catalyst powders for hydrogen generation by hydrolysis of alkaline solution of NaBH₄", *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 34, Issue 7, April 2009, pp. 2893-2900.
 - 13) Yan Liang, Ping Wang, Hong-Bin Dai, "Hydrogen bubbles dynamic template preparation of a porous Fe-Co-B/Ni foam catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution", *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 491, Issues 1-2, 18 February 2010, pp. 359-365.
 - 14) 박대일, 김태규, "NaBH₄ 수용액에서의 수소 발생을 위한 Co-Ni-P-B/Ni foam 촉매의 연구", *2010 한국수소 및 신에너지 학회 춘계 학술대회 논문집*, 2010, pp. 29-32.