

Sodium Borohydride 용액의 수소 발생을 위한 고성능 Co 촉매 개발

Development of High Performance Co Catalysts for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Solution

조근우, 엄광섭, 권혁상
한국과학기술원 신소재공학과

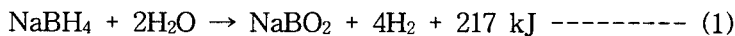
Abstract

펄스 도금 조건이 Co 도금층의 미세 구조 및 알칼리 NaBH₄ 용액의 수소발생특성에 미치는 영향을 조사하였다. 펄스 주기 및 최대전류밀도가 증가함에 따라 polyhedral 형상의 Co 결정립이 triangular 형상으로 변화하였으며, 점차 결정립이 조대화 되어, 촉매 표면적이 감소하였다. 결국 알칼리 NaBH₄ 용액 내에서 가수분해반응에 참여하는 촉매 site가 감소하여 수소발생속도가 낮아졌다. 펄스도금시간이 증가함에 따라 Co 결정립의 크기가 점차 증가하여 촉매 표면적이 감소하였고, 가수분해반응에 참여하지 못하는 Co의 양이 증가하여 수소발생속도가 크게 감소하였다. 최대전류밀도 0.1 A/cm², 펄스 주기 2 ms에서 10 s 동안 펄스 도금 시, 25 °C 1 wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH₄ 용액에서 2140 ml/min·g-catalyst 의 높은 수소발생속도를 가지는 것으로 나타났다.

1. 서론

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 가볍고 안전한 수소 저장체가 반드시 필요하다. Sodium borohydride(NaBH₄)는 10.8 wt.%의 높은 수소 저장용량을 가지며, 알칼리 용액에서 안정한 보관이 가능하기 때문에 최근 차세대 수소 저장체로 주목받고 있다[1-3].

NaBH₄는 식(1)과 같은 가수분해반응을 통하여 수소가 발생하며, 이 때 NaBH₄ 뿐만 아니라 물 역시 수소 발생에 기여하여 높은 수소발생량을 보인다.



알칼리 용액에 NaBH₄를 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 NaBH₄ 용액을 수소 저장체로 사용하기 위하여, 높은 수소발생속도를 가지는 고성능 촉매 개발을 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

Amendola 등은 Ru 촉매를, Kojima 등은 LiCoO₂ 위에 담지된 Pt 촉매를 사용하여 알칼리 NaBH₄ 용액에서 수소발생이 매우 빠르게 진행되는 것을 확인하였다[2-4]. 그러나 이러

한 귀금속 촉매는 대량생산이 어려워, 생산 비용이 높아지는 문제점이 있다. Brown 등은 Pt, Rh, Ru, Co, Ni 순으로 높은 수소발생속도를 보이며, Os, Pd 등은 매우 낮은 수소발생속도를 보이는 것으로 보고하였다[5]. 따라서 Pt, Ru와 같은 귀금속 촉매를 대체하기 위하여, 높은 수소발생속도를 가지며, 공정이 단순하고 대량생산에 용이한 Co 촉매 개발을 위한 연구가 필요하다.

펄스 도금은 일반적인 직류 도금법보다 높은 펄스 전류밀도 및 높은 과전압에서 도금하는 것이 가능하기 때문에, 핵생성 속도를 증가시켜 미세한 nanocrystalline Co 도금층을 얻을 수 있다. 이는 평활한 Co 도금층보다 표면적이 증가하여 알칼리 NaBH₄ 용액 내에서 가수분해반응에 기여하는 촉매 site가 증가하고, 수소발생속도가 높아질 것으로 사료된다. 또한 공정이 매우 간단하기 때문에 새로운 NaBH₄ 수소발생용 Co 촉매 제조 방법으로 기대된다. 그러나 펄스 도금 시 최대전류밀도(i_p), 펄스 주기, 도금 시간 등이 Co 도금층의 미세구조 및 알칼리 NaBH₄ 용액의 수소발생특성에 미치는 영향은 체계적으로 연구된 바 없다.

본 연구에서는 펄스 도금 조건이 Co 도금층의 미세구조 및 알칼리 NaBH₄ 용액의 수소발생특성 등에 미치는 영향을 조사하고, 이를 바탕으로 높은 수소발생속도를 가지는 최적의 촉매 제조 공정을 개발하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 Co 촉매

Co 촉매를 제조하기 위하여 두께 20 μm 고순도 Cu foil(99.6 %)을 1.5 x 1.5 cm^2 크기로 마스크한 후, 25 $^\circ\text{C}$ 330 g/L CoSO₄·7H₂O + 45 g/L CoCl₂·6H₂O + 30 g/L H₃BO₃ 용액에 침지하여, Co 펄스 도금을 수행하였다. 펄스 주기(pulse period)는 동일한 duty cycle 10 %에서 2 ms부터 100 ms까지 증가시켰으며, 최대전류밀도(i_p)는 0.1, 0.5, 1 A/ cm^2 로 변화시켰다.

2.2 알칼리 NaBH₄ 용액

NaBH₄를 용해시켜 저장하기 위한 supporting 용액은 sodium hydroxide(NaOH) 용액을 사용하였으며, 25 $^\circ\text{C}$ 1 wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH₄ 용액 내에 펄스 도금으로 제조된 Co 촉매를 침지하여 수소발생속도를 측정하였다.

2.3 분석 방법

Co 촉매의 표면 형상 및 미세 구조를 조사하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope)을 사용하였으며, AFM(Atomic Force Microscope)을 사용하여 촉매의 topology 및 표면적을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 펄스 주기가 Co 도금층의 미세구조 및 수소발생특성에 미치는 영향

펄스 주기가 Co 도금층의 미세구조 및 수소발생특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 25 $^\circ\text{C}$ 330 g/L CoSO₄·7H₂O + 45 g/L CoCl₂·6H₂O + 30 g/L H₃BO₃ 용액 내에 Cu

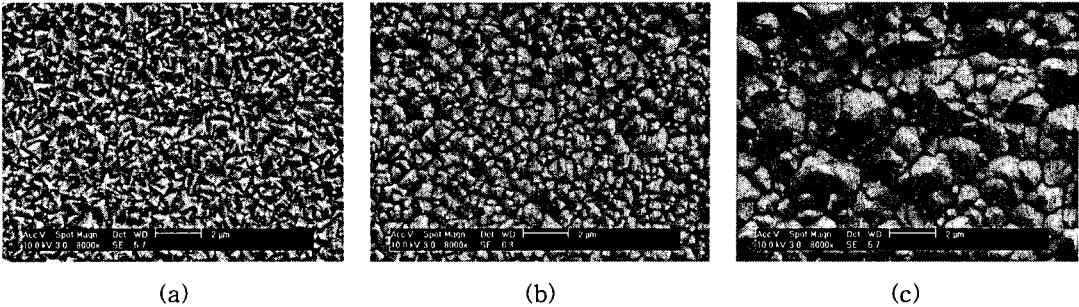


Fig. 1 25 °C 30 g/L $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 45 g/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 30 g/L H_3BO_3 용액 내에서 Cu 위에 $i_p=0.5 \text{ A/cm}^2$, 펄스 주기 (a) 2, (b) 10, (c) 100 ms로 Co 펄스 도금 후 표면 SEM images.

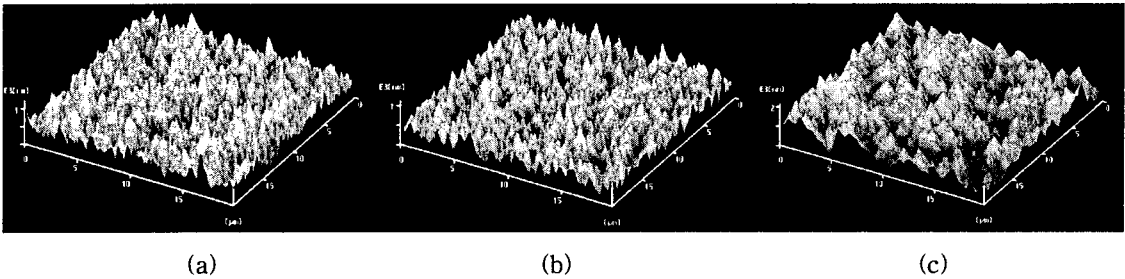


Fig. 2 25 °C 30 g/L $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 45 g/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 30 g/L H_3BO_3 용액 내에서 Cu 위에 $i_p=0.5 \text{ A/cm}^2$, 펄스 주기 (a) 2, (b) 10, (c) 100 ms로 Co 펄스 도금 후 표면 AFM images.

foil 침지 후, 동일한 0.5 A/cm^2 의 최대전류밀도를 인가하며, 펄스 주기를 2, 10, 100 ms로 증가시켜 촉매를 제조하였다. 이 때 각각의 촉매에 도금된 Co의 양은 모두 동일한 약 6.8 mg이다.

Fig. 1은 펄스 주기가 2, 10, 100 ms로 증가함에 따라 Co 도금층의 표면 형상 변화를 보여준다(duty cycle = 10%). 펄스 주기가 2 ms인 경우 $1 \mu\text{m}$ 이하의 polyhedral 형상의 Co 결정립이 관찰되었으며, 10 ms의 경우 triangular 형상의 Co 결정립이 나타났으며, 100 ms의 경우 $2 \mu\text{m}$ 이상의 조대한 triangular 형상의 Co 결정립이 관찰되었다. 즉, 펄스 주기가 증가함에 따라 Co 도금층의 결정립 크기가 점차 조대화 되었으며, 이는 펄스 주기가 2, 10, 100 ms로 증가 시, 전류가 인가되는 펄스 시간(t_{on}) 또한 0.2, 1, 10 ms로 증가하였기 때문에 Co의 핵생성뿐만 아니라 결정 성장이 진행되었기 때문으로 사료된다.

펄스 주기에 따른 Co 도금층의 topology 및 표면적을 AFM으로 분석한 결과, 펄스 주기가 증가함에 따라 Co 결정립이 조대화 되는 것으로 나타났으며(Fig. 2), 이는 Fig. 1의 SEM 결과와 일치한다. 그러나 도금층의 표면적을 측정된 결과, 펄스 주기가 2, 10, 100 ms로 증가함에 따라 표면적은 평평한 면에 비하여 1.50, 1.45, 1.41 배 증가하였다. 즉, 펄스 주기에 따라 도금층의 표면 형상은 크게 변화하였으나, 각 촉매의 표면적은 큰 차이를 보이지 않았다. 일반적으로 촉매의 반응 속도는 표면적에 비례하기 때문에, 펄스 주기는 Co 촉매의 수소발생특성에 크게 영향을 미치지 않을 것으로 예상할 수 있다.

2, 10, 100 ms의 서로 다른 펄스 주기에서 제조된 Co 촉매를, 25 °C 1 wt.% NaOH +

10 wt.% NaBH₄ 용액 내에 침지하여 수소발생속도를 측정한 결과, 펄스 주기에 상관없이 모든 Co 촉매는 약 10 ml/min·g-catalyst의 수소발생속도를 보였다. 이는 Fig. 2의 AFM 분석 결과와 일치하는 것으로, Co 도금층의 표면적이 펄스 주기에 크게 영향을 받지 않기 때문에, 수소발생속도 또한 크게 변화하지 않은 것으로 사료된다.

3.2 최대전류밀도가 Co 도금층의 미세 구조 및 수소발생특성에 미치는 영향

최대전류밀도가 Co 도금층의 미세 구조 및 수소발생특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 25 °C 330 g/L CoSO₄·7H₂O + 45 g/L CoCl₂·6H₂O + 30 g/L H₃BO₃ 용액 내에 Cu foil 침지 후, 동일한 2 ms의 펄스 주기에서(duty cycle = 10 %), 최대전류밀도를 0.1, 0.5, 1 A/cm²으로 증가시켜 촉매를 제조하였다. 이 때 각각의 촉매에 도금된 Co의 양은 모두 동일한 약 6.8 mg이다.

Fig. 3은 최대전류밀도가 0.1, 0.5, 1 A/cm²으로 증가함에 따라 Co 도금층의 표면 형상 변화를 보여준다. 최대전류밀도가 0.1 A/cm²인 경우 2 μm 이상의 thin plate와 500 nm 이하의 polyhedral 형상의 서로 다른 Co 결정립이 공존하는 것으로 나타났다. 최대전류밀도가 0.5 A/cm²인 경우 1 μm 이하의 polyhedral 형상의 Co 결정립이, 최대전류밀도가 1 A/cm²인 경우 2 μm 이하의 조대한 triangular 형상의 Co 결정립이 관찰되었다. 최대전류밀도에 따른 Co 도금층의 표면적을 AFM으로 분석한 결과, 최대전류밀도가 0.1, 0.5, 1 A/cm²으로 증가함에 따라, 표면적은 평평한 면에 비하여 1.64, 1.50, 1.29 배 증가하였다. 즉, 최대전류밀도가 증가함에 따라 도금층의 표면적은 점차 감소하였으며, 이로부터 촉매 표면적이 가장 넓은 최대전류밀도 0.1 A/cm²에서 제조된 Co 촉매의 수소발생특성이 가장 우수할 것으로 기대된다.

Fig. 4는 0.1, 0.5, 1 A/cm²의 최대전류밀도에서 제조된 Co 촉매를, 25 °C 1 wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH₄ 용액 내에 침지하여 수소발생속도를 측정한 결과이다. 최대전류밀도가 0.1, 0.5, 1 A/cm²으로 증가함에 따라 수소발생속도는 약 11, 10, 7.5 ml/min·g-catalyst로 점차 감소하였다. 이는 최대전류밀도가 증가함에 따라 도금층의 표면적이 감소하여, NaBH₄의 가수분해반응에 참여하는 촉매 site가 감소하고, 결국 수소발생속도가 낮아진 것으로 사료된다.

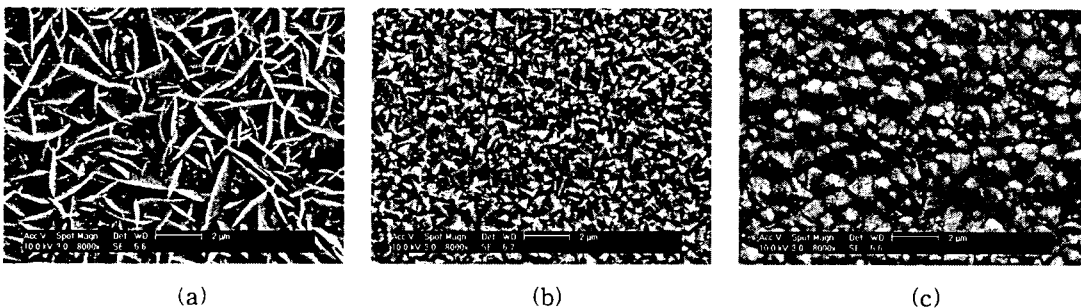


Fig. 3 25 °C 30 g/L CoSO₄·7H₂O + 45 g/L CoCl₂·6H₂O + 30 g/L H₃BO₃ 용액 내에서 Cu 위에 펄스 주기 2 ms. (a) 0.1, (b) 0.5, (c) 1 A/cm²의 i_p 를 인가하여 Co 펄스 도금 후 표면 SEM images.

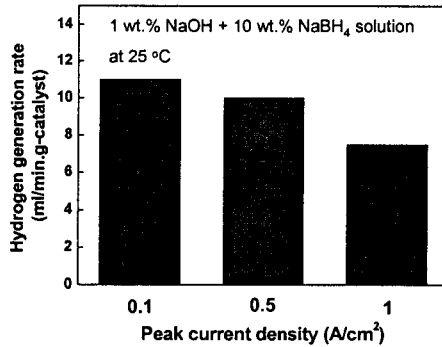


Fig. 4 $i_p = 0.1, 0.5, 1 \text{ A/cm}^2$ 에서 제조된 Co 촉매의 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH₄ 용액 내에서 수소발생속도.

3.3 펄스도금시간이 Co 도금층의 미세 구조 및 수소발생특성에 미치는 영향

펄스도금시간이 Co 도금층의 미세 구조 및 수소발생특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 330 g/L CoSO₄·7H₂O + 45 g/L CoCl₂·6H₂O + 30 g/L H₃BO₃ 용액 내에 Cu foil 침지 후, 최대전류밀도 0.1 A/cm^2 , 펄스 주기 2 ms에서 10, 50, 1000 s 동안 도금하여 촉매를 제조하였다.

Fig. 5는 펄스도금시간이 10, 50, 1000 s로 증가함에 따라 Co 도금층의 표면 형상 변화를 보여준다. 펄스도금시간이 10 s인 경우 Cu 기판 위에 200 nm 이하의 미세한 Co 결정립이 균일하게 분포하는 것으로 나타났으며, 도금 시간이 증가함에 따라 점차 결정립이 조대화 되어, 1000 s 도금 시 $2 \text{ }\mu\text{m}$ 이상의 thin plate와 500 nm 이하의 polyhedral 형상의 Co 결정립이 관찰되었다.

10, 50, 1000 s 동안 펄스 도금하여 제조한 Co 촉매를, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH₄ 용액 내에 침지하여 수소발생속도를 측정한 결과를 Table 1에 정리하였다. 펄스도금시간이 10, 50, 1000 s로 증가함에 따라 수소발생속도는 약 9, 8, 4.5 ml/h로 점차 감소하였다. 이는 펄스도금시간이 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하여 표면적이 감소하였기 때문으로 사료된다. 그리고 펄스도금시간이 10, 50, 1000 s로 증가 시, 도금된 Co 무게는 각각 0.07, 0.34, 6.8 mg이므로, 촉매 무게 당 수소발생속도를 구하면 2140, 390, 11 ml/min·g-catalyst의 수소발생속도를 가지는 것으로 확인되었다. 이는 도금 시간이 증가함에 따라, NaBH₄의 가수분해반응에 참여하지 못하는 Co의 양이 증가하는 것을 의미한다.

이상의 결과로부터, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 330 g/L CoSO₄·7H₂O + 45 g/L CoCl₂·6H₂O + 30 g/L H₃BO₃ 용액 내에서 최대전류밀도 0.1 A/cm^2 , 펄스 주기 2 ms에서 10 s 동안 도금하여 제조된 Co 촉매가, 알칼리 NaBH₄ 용액 내에서 가장 높은 수소발생속도를 보이는 것으로 나타났다.

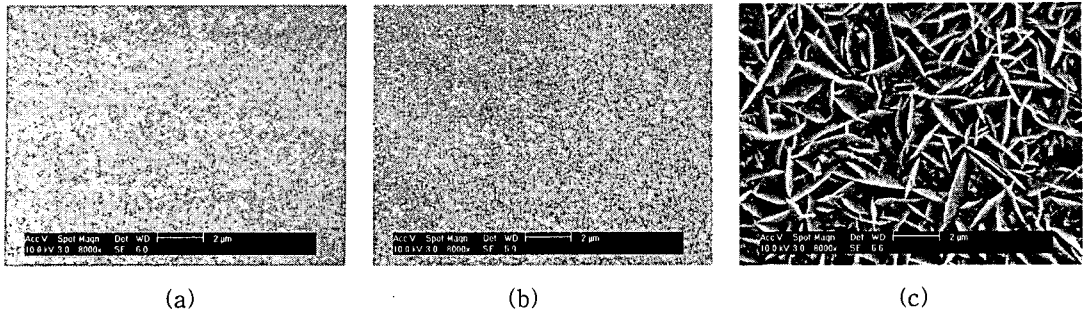


Fig. 5 25 °C 30 g/L CoSO₄·7H₂O + 45 g/L CoCl₂·6H₂O + 30 g/L H₃BO₃ 용액 내에서 Cu 위에 $i_p = 0.1 \text{ A/cm}^2$, 펄스 주기 2 ms에서 (a) 10, (b) 50, (c) 1000 s 동안 Co 펄스 도금 후 표면 SEM images.

Table 1. 펄스도금시간이 알칼리 NaBH₄ 용액의 수소발생속도에 미치는 영향.

펄스도금시간(ms)	Co weight(mg)	수소발생속도(ml/h)	수소발생속도(ml/min·g-catalyst)
10	0.07	9	2140
50	0.34	8	390
1000	6.8	4.5	11

4. 결론

펄스 도금을 이용하여 제작된 Co 촉매는 알칼리 NaBH₄ 용액의 가수분해반응을 촉진하여 높은 수소발생속도를 가지는 것으로 확인되었다. 펄스 주기 및 최대전류밀도가 증가함에 따라 Co 결정립의 크기는 점차 증가하여, 촉매 표면적이 감소하고 결국 수소발생속도가 감소하였다. 펄스도금시간이 증가함에 따라 Co 결정립이 조대화 되고, NaBH₄의 가수분해반응에 참여하지 못하는 Co의 양이 증가하여 수소발생속도가 감소하였다. 최대 전류밀도 0.1 A/cm², 펄스 주기 2 ms에서 10 s 동안 펄스 도금 시, 25 °C 1 wt.% NaOH + 10 wt.% NaBH₄ 용액에서 2140 ml/min·g-catalyst의 높은 수소발생속도를 가지는 것으로 나타났다.

참고문헌

- 1) I. I. Korovov, N. G. Mozgina, L. N. Blinova, Kinetics and Catalysts, 36 (1995) 380
- 2) S. C. Amendola, S. L. SharpGoldman, M. T. Kelly, J. Power Sources, 85 (2000) 186
- 3) S. C. Amendola, S. L. Sharpgoldman, M. S. Janjua, Int. J. Hydrogen Energy, 25 (2000) 969
- 4) Y. Kojima, K. I. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai, H. Hayasi, Int. J. Hydrogen Energy, 27 (2002) 1029
- 5) H. C. Brown, C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 1493