

## 제조조건이 Co-B 촉매의 특성과 수소발생 속도에 미치는 영향 Effect of preparation condition on Co-B catalyst property and hydrogen generation rate

정성욱, 공경용\*, 조은애\*\*, 남석우\*\*, 오인환\*\*, 김성현  
고려대학교 화공생명공학과, \*연세대학교 화학공학과  
\*\*한국과학기술연구원 연료전지연구센터

### 1. 서론

환경보호와 휴대용기기의 성능·기능에 대한 요구를 충족시키기 위해서 연료전지가 이용이 보편화될 것이며, 이에 따라 자동차 및 휴대용에 적합한 수소의 저장 및 방출 시스템에 대한 수요도 증가할 것으로 예상된다. 현재 금속수소화물이나 화학수소화물 형태, 또는 고압가스나 액화 수소 형태로 저장하는 방법이 개발되고 있으나, 에너지밀도, 가격, 안전성, 수소 방출속도조절 등을 고려했을 때 화학수소화물이 다른 방법에 비하여 에너지 밀도, 취급성, 환경친화성 등에서 매우 유리하다. 본 연구에서는 화학수소화물 중  $\text{NaBH}_4$ 를 이용한 수소발생용 촉매에 대하여 연구하였다. 기존의 연구들이 수소발생용 촉매로 Pt, Ru 등의 귀금속류를 기준으로 하여 연구되었다 [1-3]. Co-B 촉매를 개발하여 귀금속 촉매를 대체하고자 하였으며 촉매의 제조조건을 달리하여 촉매의 성능을 최적화하고자 하였다.

### 2. 실험방법

촉매의 전구체로서  $\text{CoCl}_2$  나  $\text{CoSO}_4$ (Aldrich Inc.)를 선택하였다. 화학적 환원법을 이용하기 위하여 환원제로써는  $\text{NaBH}_4$ 를 선택하였으며, 알칼리 상태를 유지하기 위하여  $\text{NaOH}$ 를 선택하였다.  $\text{NaOH}$ 를 D. I. water (Deionized water)에 녹여 수용액의 pH를 14이상으로 유지하도록 하였다. 환원제로 사용되는  $\text{NaBH}_4$  수용액을  $\text{CoCl}_2$  수용액을  $0^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 1g/min 씩 첨가하여 환원되도록 하였다. 이 실험에서 환원제와 촉매 전구체의 몰비를 바꾸어 가면서 촉매를 제조하여 환원제의 농도를 최적화 하도록 하였다. 전구체 대비 환원제의 양은 1:0.67, 1:1.5, 1:3이 되도록 하였다. 환원 반응 후 검은색 분말을 만들어 내며 이는 용액속에서 침전된 형태로 생성된다. 이 반응이 완전히 종결된 후에 분말을 얻기 위하여 거름종이를 사용하였으며 분말내에 남아 있는 부산물들을 제거하기 위하여 D. I. water를 사용하여 세척하였다. 세제된 촉매는  $60^\circ\text{C}$ , 질소 상태에서 건조하였으며, 질소상태에서 밀폐보관하였다. 또한 촉매를 사용하기 전 130, 250,  $450^\circ\text{C}$  질소 분위기에서 소성하여 촉매의 소성조건을 최적화하도록 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

촉매의 제조조건을 최적화하기 위하여 전구체의 종류, 환원제의 농도, 소성온도를 변화시키면서 촉매를 제조하였다. 촉매의 제조조건은 Table 1에 표기하였다.

Table 1. Condition of catalyst preparation by chemical reduction

	표기 문자	실험조건
전구체 종류	C	CoCl <sub>2</sub>
	S	CoSO <sub>4</sub>
환원제 농도	R0.67	전구체:환원제 몰비=1:0.67
	R1.5	전구체:환원제 몰비=1:1.5
	R3	전구체:환원제 몰비=1:3
소성온도	T130	질소분위기 130℃
	T250	질소분위기 250℃
	T450	질소분위기 450℃

즉, CR1.5T250의 경우 환원제를 CoCl<sub>2</sub>를 사용하였으며 전구체에 대한 환원제의 몰비는 1:1.5, 질소분위기에서 250℃에서 소성한 촉매를 나타낸다.

촉매의 성분을 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

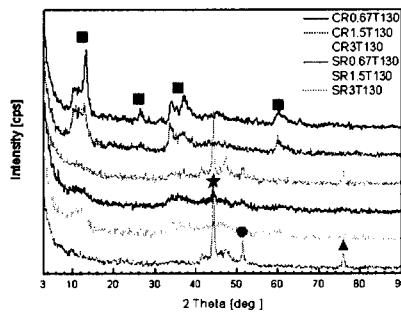


Fig. 1. XRD patterns of Co-B catalyst prepared by the precipitation method in various reductant conditions (■:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ★:Co 111, ●:Co200, ▲:Co220).

환원제의 몰비가 3일 경우에는 CoCl<sub>2</sub>와 CoSO<sub>4</sub> 모두에서 Co 금속 특성 피크가 나타났다. 환원제인 NaBH<sub>4</sub>의 양이 많아지면 Co-B촉매의 제조조건에서 Co금속으로 환원됨을 나타낸다.

원제의 농도가 많음으로 인하여 전구체가 완전히 금속으로 환원되었음을 타나낸다. 환원제의 몰비가 0.67과 1.5의 경우에는 무정형의 결정성을 나타내었으며 소성온도를 올림으로써 CoB, Co<sub>2</sub>B, Co<sub>3</sub>B등의 결정구조를 확인할 수 있었다. 촉매의 원소 성분을 확인하기 위하여 ICP, AAS 분석을 Co와 B의 몰비를 측정하였다. 환원제의 양이 증가할수록 Co의 비가 증가하는 것을 확인할 수 있었는데 이는 XRD결과와 일치한 결과를 나타낸다.

위의 조건에서 제조된 촉매의 활성을 비교하기 위하여 실험방법에서 제시된 조건과 동일한 조건에서 수소발생 실험을 실시하였다. CR0.67T130과 CR1.5T130에서는 초기 수소 발생 속도가 낮게 나타내다가 점점 증가하는 현상을 나타내었고 환원제 농도가 높은 CR3T130과 SR3T130의 경우는 낮은 수소발생속도를 나타내었다. 이러한 현상의 이유는 Co 금속이 양이 많아짐으로써 촉매 활성이 낮아지게 되어 수소의 발생속도가 낮아지는 결과를 보이게 된다. 최적의 환원제의 농도는 1.5임을 확인할 수 있었다. 이 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

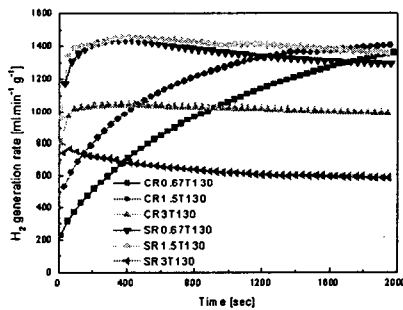


Fig. 2. Effect of reductant concentration in catalyst preparation condition on hydrogen production rate measured from 20wt% NaBH<sub>4</sub>+5wt% NaOH.

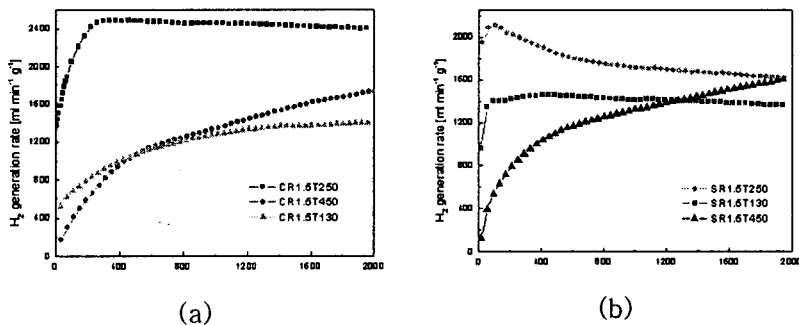


Fig. 3. Effect of calcination temperature in catalyst preparation condition on hydrogen production measured from 20wt% NaBH<sub>4</sub>+5wt% NaOH, (a) CR1.5, (b) SR1.5.

DSC 분석을 기초로 하여 130, 250, 450℃를 소성온도로 결정하였으며 각각의 온도에서 2 시간씩 질소 분위기에서 소성하여 촉매의 활성 실험을 실시하였다. Fig. 3에서 보이듯이 CoCl<sub>2</sub>와 CoSO<sub>4</sub> 전구체 모두 250 ℃에서 소성하였을시에 촉매의 활성을 초기 발생속도도 높고 최고 수소발생속도도 높게 측정되었다. 또한 두 전구체에서 450 ℃에서 소성하였을 시에는 초기의 수소발생속도가 낮게 나타나는 결과를 보였다.

#### 4. 결론

화학적 환원법을 이용하여 NaBH<sub>4</sub> 용액으로부터 수소발생을 위한 Co-B촉매를 제조하였다. CoB의 XRD결과는 낮은 소성온도에서 무정형을 나타내었으며 온도가 상승할수록 결정 구조가 나타남을 알수있었다. Co-B촉매는 소성온도 250, 전구체 대비 환원제 비율 1.5에서 최적의 상태를 나타내었다. 전구체는 CoCl<sub>2</sub>를 사용하였을 시 높은 수소발생 활성을 나타내었다. Co-B 촉매를 이용하여 귀금속 촉매를 대체할 수 있는 수소발생 시스템을 구성할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

- [1] S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. S. Janjua, M. T. Kelly, P. J. Petillo, M. Binder, J. Power Sources 85 (2000) 186-189.
- [2] S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. S. Janjua, N. C. Spencer, M. T. Kelly, P. J. Petillo, M. Binder, Int. J. Hydrog. Energy 25 (2000) 969-975.
- [3] Y. Kojima, K. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai, H. Hayashi, J. Hydrog. Energy 27 (2002) 1029-1034.