

## NaBH<sub>4</sub> 가수분해용 Co-P-B/Cu 촉매의 내구성

황병찬 · 조아라 · 신석재\* · 최대기\* · 남석우\* · 박권필†

순천대학교 화학공학과  
540-742 전남 순천시 매곡동 315  
\*한국과학기술연구원 연료전지센터  
136-791 서울 성북구 하월곡동 39-1  
(2012년 3월 1일 접수, 2012년 4월 10일 채택)

## Durability of Co-P-B/Cu Catalyst for NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis Reaction

Byungchan Hwang, Ara Jo, Sukjae Sin\*, Daeki Choi\*, Sukwoo Nam\* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon-si, Jeonnam 540-742, Korea  
\*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolkkong-dong, Seongbuk-gu, Seoul, 136-791, Korea  
(Received 1 March 2012; accepted 10 April 2012)

### 요 약

휴대용 고분자전해질 연료전지의 수소발생용으로써 NaBH<sub>4</sub>는 많은 장점을 갖고 있다. 본 연구에서는 NaBH<sub>4</sub> 가수분해 반응용 Co-P-B/Cu 촉매의 내구성에 대해 연구하였다. Co-P-B/Cu 촉매의 내구성 미치는 반응 온도, NaBH<sub>4</sub> 농도, NaOH 농도, 촉매 소성온도 등의 영향에 대해 실험하였다. 촉매의 내구성은 가수분해 반응 중에 발생하는 gel 형성에 영향을 받았다. 즉 gel 형성에 의해 촉매 손실률이 증가하였다. NaBH<sub>4</sub> 농도가 고농도일 때는 60 °C 이상에서는 gel 형성이 안 되어 촉매 손실률이 낮았다. 그러나 40 °C 이하에서는 gel이 형성되어 촉매 손실률이 증가했다. NaBH<sub>4</sub> 20 wt%, 40 °C에서 NaOH 농도증가에 따라 겔이 형성되어 촉매 손실률이 증가함을 보였다. Co-P-B/Cu 촉매의 높은 온도에서 소성은 내구성을 향상시켰지만 촉매 활성을 감소시켰다.

**Abstract** – Sodium borohydride, NaBH<sub>4</sub>, shows a number of advantages as hydrogen source for portable proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). The durability of Co-P-B/Cu catalyst for sodium borohydride hydrolysis reaction was studied. The effect of reaction temperature, NaBH<sub>4</sub> concentration, NaOH concentration and calcination temperature of catalyst on the durability of Co-P-B/Cu catalyst were measured. The gel formed during hydrolysis reaction affected the durability of catalyst (loss of catalyst). Formation of gel increased the loss of the catalyst. When NaBH<sub>4</sub> concentration was high and reaction temperature was higher than 60 °C, loss of catalyst was low because gel was not formed. But under the temperature of 40 °C, loss of catalyst increased due to gel formation. When NaBH<sub>4</sub> concentration was 40 weight % and the reaction temperature was 40 °C, the loss of catalyst increased as the NaOH concentration increased. As the calcination temperature of catalyst decreased, the loss of catalyst decreased and the activity of catalyst decreased. Calcination of the catalyst at high temperature enhanced the durability of catalyst but diminished the activity of catalyst.

Key words: Sodium Borohydride, Durability, Catalyst, Co-P-B, Hydrolysis, Fuel Cell

### 1. 서 론

수소 저장-공급에는 많은 방법이 있지만 이들 중에서 붕소수소화물과 같은 화학적 수소화물이 여러 측면에서 제일 적합한 방법이라 할 수 있다.

화학적 수소화물은 다른 수소 저장방법에 비해 에너지 밀도가 10~14 wt%로 높지만[1], 수소생성 반응기와 주변장치들, 가수분해에 필요한 물 등이 모두 포함된 시스템 무게를 기준한 DOE 수소저

장 용량 목표 6 wt%[2]를 맞추기는 쉽지 않다.

수소화물 중에서 NaBH<sub>4</sub>는 안정적이고 비가연성, 비독성이며, 10.8 wt%의 높은 수소저장 용량을 가지고 있기 때문에 이동형 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)에 고순도의 수소를 공급할 수 있는 물질이다. 반응생성물인 borax는 친환경적이며 반응물로 재생 가능한 장점이 있다.

NaBH<sub>4</sub> 수용액 상태에서 스스로 가수분해가 되는 것을 최소화하기 위해 안정화제로 강염기를 첨가하며, 촉매 사용으로 수소발생속도의 조절이 용이하다. 수소발생속도 향상을 위해 Pt와 Ru과 같은 귀금속 촉매가 과거에 사용되었다. 하지만 이러한 촉매들은 비용 및

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

가용성을 고려했을 때, 산업적 응용은 적합하지 않아 Co-B, Co-P, Co-P-B와 같은 촉매들이 개발되었다[3].

저장용기에 20 wt% 이하의 붕소수소화물을 수용액상태로 저장하는 방법이 일반적으로 사용되었는데 물이 차지하는 비중이 많아서 최근에 고체 상태로 저장 후 반응기에 공급하는 방법도 연구되었으나[4] 붕소수소화물의 높은 조해성 때문에 공기 중에서 보관하기가 어려운 문제점이 있다. 그래서 고농도의 붕소수소화물 용액 상태로 저장 후 반응기에 투입함으로써 물의 무게를 감소시킬 수 있는 방법이 연구되었다[5]. 지금까지 촉매의 내구성에 대해서 촉매 자체의 내구성에 대해서만 간단히 연구되었을 뿐 수소발생 운전조건의 영향에 대해서 보고된 바 없다. 수소의 부피팽창 충격에 의한 촉매의 파괴로 촉매의 내구성 감소의 원인을 주로 말하고 있는데, 고농도 붕소수소화물과 같은 조건에서는  $\text{NaBH}_4$  용액의 점도가 높아 용액과 촉매의 접착력에 의한 지지체로부터 촉매가 분리될 수 있다. 그래서 본 연구에서는 농도의 영향, 온도의 영향, 소성온도의 영향 등 외부 운전 조건이 Co-P-B/Cu 촉매의 내구성에 미치는 영향에 대해서 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조

실험에 사용된 촉매인 Co-P-B는 Cu foil에 담지시키는 방식으로 제조하였으며 이때 사용된 시약은 다음과 같다.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (98%, Aldrich),  $\text{PdCl}_2$  (99.0%, Koji-Ma),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (97%, Junsei),  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99%, Yakuri),  $\text{NaBH}_4$  (97%, Daejung), Cu foil (99.98%, Aldrich).

지지체인 Cu foil은 아세톤에 15분간 탈지, 증류수 세척,  $\text{SnCl}_2$  (1 g/L)에 15분간 활성화,  $\text{PdCl}_2$  (0.1 g/L)에 5분간 활성화, 증류수 세척,  $\text{N}_2$  분위기하에 100 °C에서 1시간 건조하는 과정으로 활성화시켰다.

활성화된 Cu foil에 Co-P 용액과  $\text{NaBH}_4$  용액을 10 °C 이하에서 번갈아가며 담지시켰다. 이때 (P+B)/Co의 물 비율은 4이며 B/P의 물 비율은 3이 되게하였고, 300 °C에서 질소 분위기에서 3시간 동안 열처리를 하였다.

제조과정 중 열처리 온도의 영향을 알아보기 위한 실험에 사용된 촉매는 200~500 °C 범위에서 열처리하였다. 촉매 소성 온도에 따른 결정은 XRD (PANalytical B. V., X'Pert Pro MPD)로 분석하였다.

### 2-2. $\text{NaBH}_4$ 가수분해 반응 및 촉매 내구성 실험

$\text{NaBH}_4$  수용액이 들어있는 반응기에 촉매를 넣고 반응 종료까지 수소 발생량을 측정하였고, 반응 종료 후 증류수에 촉매를 세척하여 촉매 손실률을 알아보았다. 수소 포집은 메스실린더를 이용하여 수상치환하여 포집하였고, 수소수율은 물의 온도에서 포화되었다고 가정하여 수증기압을 제외한 양으로 계산하였다. 촉매 내구성으로 나타난 촉매 손실률은 담지체의 무게를  $m_1$ , 촉매담지 후 담지체와 촉매의 총무게를  $m_2$ , 수소발생 실험 후의 촉매와 담지체 총무게를  $m_3$ 라고 했을 때 다음과 같은 방법으로 계산하였다.

$$\text{촉매손실률(\%)} = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \times 100$$

$\text{NaBH}_4$  농도에 따른 촉매 손실률 실험은 15~25 wt%에서 실험하

였고, 안정화제로 사용된 NaOH의 농도는 5 wt%였다. 안정화제 농도에 따른 촉매 손실률을 알아보기 위한 실험에서는 선행 연구에서 gel 형성 경계지점인  $\text{NaBH}_4$  20 wt%, 40 °C 항온조에서 NaOH 1~9 wt%의 범위에서 실험하였다.  $\text{NaBH}_4$ , NaOH 농도변화 실험에서 항온조의 온도는 30 °C였고, 온도에 따른 촉매 손실률을 30~80 °C 항온조에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. $\text{NaBH}_4$ 농도 및 온도의 영향

$\text{NaBH}_4$ 의 가수분해반응을 30 °C에서  $\text{NaBH}_4$  농도별로 평형전환율에 도달할 때까지 진행시킨 후 측정된 촉매손실률을 Fig. 1에 나타냈다. 평형전환율은 모두 96% 이상이었고[6]  $\text{NaBH}_4$  농도별 평형전환율 차이는 2% 이하로 미미한 차이를 보였으나, 촉매손실률에 있어서는  $\text{NaBH}_4$  농도별 차이가 심함을 보이고 있다.  $\text{NaBH}_4$  농도가 증가하면서 점도증가에 따른 영향인지 확인하기 위해  $\text{NaBH}_4$  농도별 점도를 측정해 Fig. 2에 나타냈다.  $\text{NaBH}_4$  농도가 10 wt%에서 25 wt%로 증가할 때 점도 증가는 약 2.0cP로 매우 작아 점도 증

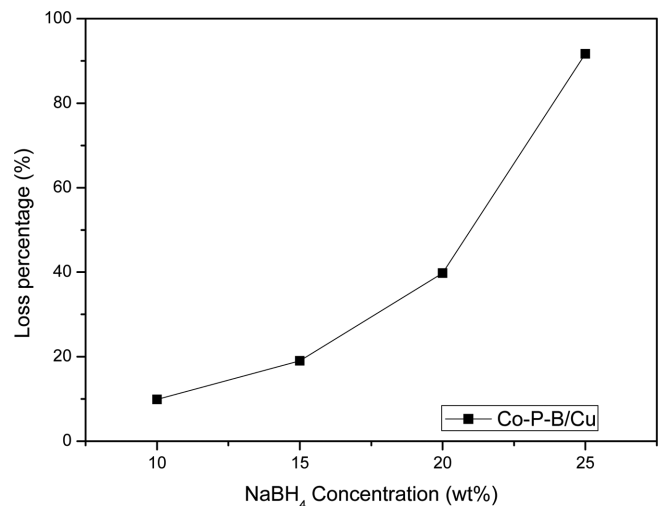


Fig. 1. The effect of  $\text{NaBH}_4$  concentration on the catalyst loss of Co-P-B/Cu catalyst.

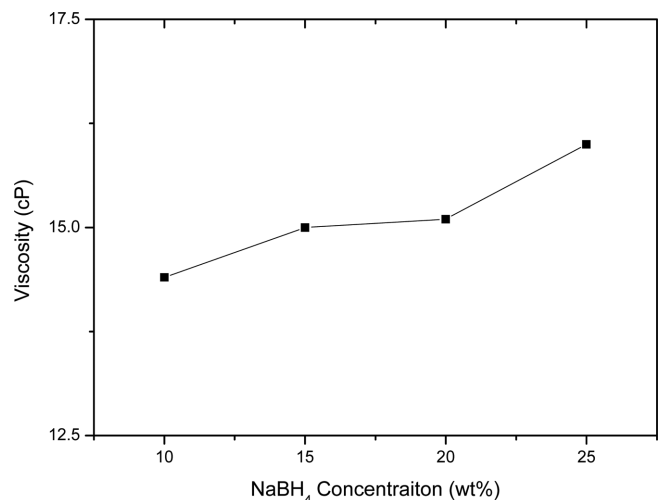


Fig. 2. Viscosity of  $\text{NaBH}_4$  solution at 25 °C.

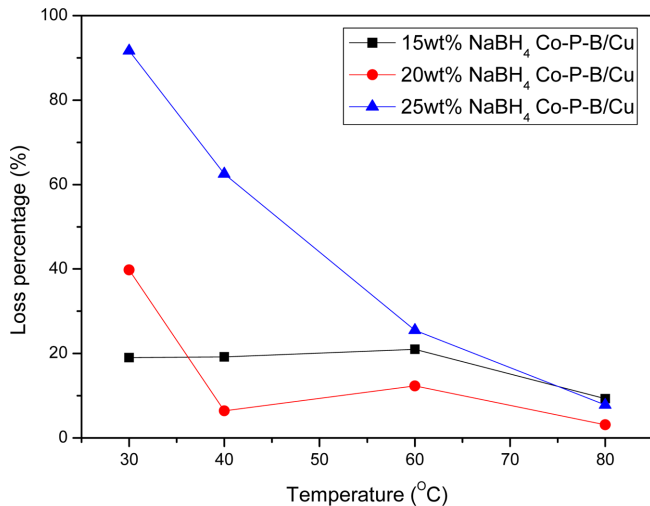


Fig. 3. The effect of temperature on the catalyst loss at various NaBH<sub>4</sub> concentrations.

가에 의한 촉매손실을 증가의 영향은 매우 작다고 할 수 있다. Fig. 1에서 20 wt%에서 촉매손실률이 급격히 증가하는 원인은 전 논문 [6]에 보면 20 wt%에서 gel 형성이 되는데 이 gel 형성에 따른 촉매 손실을 증가라고 본다.

Fig. 3은 온도변화에 따른 NaBH<sub>4</sub> 농도별 촉매손실률을 측정 한 결과다. NaBH<sub>4</sub> 15 wt%에서는 촉매손실률은 거의 일정하게 나타났다. NaBH<sub>4</sub> 20 wt%의 경우에는 40 °C에서부터 촉매손실률이 급격히 감소하여 그 이상의 온도에서 일정한 손실률을 보였으며, NaBH<sub>4</sub> 25 wt%의 경우에는 30 °C, 40 °C에서 매우 높은 촉매손실률을 보이고 있다.

80 °C에서 촉매손실률이 10% 미만으로 감소하는 원인 중의 하나로 온도증가에 따른 점도의 감소를 생각할 수 있다. 하지만 40 °C에서 20 wt%와 25 wt%가 큰 차이를 보이는 것까지 설명할 수 없다. 이에 대해서는 반응물과 생성물의 용해도와 관련이 있다고 생각된다. NaBH<sub>4</sub>는 25 °C에서 100 g의 물에 55 g이 용해되지만 NaBH<sub>4</sub> 가수분해반응의 생성물인 NaBO<sub>2</sub>는 같은 조건에서 28 g 용해되어 NaBO<sub>2</sub>의 용해도가 NaBH<sub>4</sub>의 절반 수준이다. 반응이 진행됨에 따라 NaBH<sub>4</sub>가 물과 반응하여 물은 감소하고 NaBO<sub>2</sub>는 많아지기 때문에 NaBO<sub>2</sub>가 용해되지 않고 석출되어 겔이 형성될 수 있다. 겔이 형성되어 촉매 주위를 감싸게 되면 발생한 수소가 겔에 갇히게 되고 겔에서 빠져나간 수소보다 갇힌 수소양이 증가하면서 압력이 상승하게 되면 수소가 어느 순간 부피팽창하면서 그 힘에 의해 촉매가 분리되는데 촉매가 겔과 접착력이 있고 이 겔과 접착력 방향이 수소 진행방향과 같아 Cu 지지체로부터 분리되는데 힘을 보태주기 때문에 겔이 형성되면 촉매 손실이 커진다고 본다. 이와 같은 현상을 Fig. 4에 모식도로 나타냈고 그 과정을 간단히 다음과 같이 정리할 수 있다.

촉매주변 겔 형성→발생한 수소 겔에 갇힘→수소 압력 증가  
→수소 부피 팽창→촉매 Cu 지지체로부터 분리

그래서 40 °C에서 NaBH<sub>4</sub> 20 wt%와 25 wt%의 촉매 손실이 큰 차이가 난 것은 겔 형성 정도의 차이가 크기 때문이라고 본다.

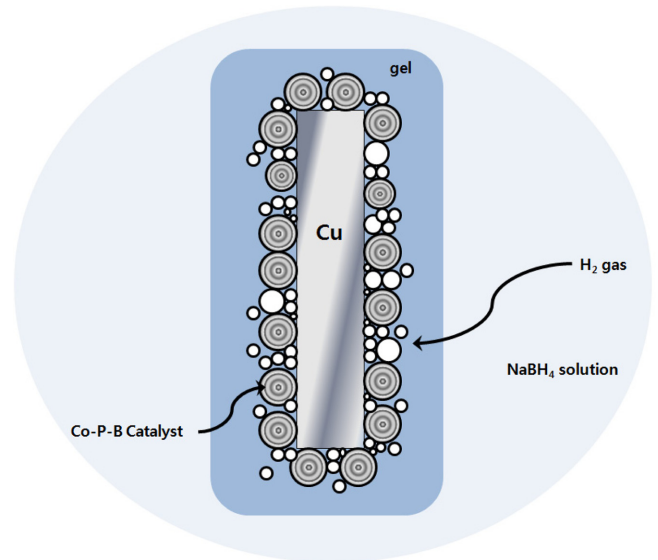


Fig. 4. The model image of catalyst loss by gel formation.

### 3-2. NaOH 농도의 영향

겔 형성이 촉매 손실에 미치는 영향이 크다고 보고 NaOH 농도가 촉매손실에 미치는 영향도 겔 형성여부에 초점을 두고 실험하였다. 전 논문[6]에서 본 것처럼 NaBH<sub>4</sub> 20 wt% 40 °C에서는 겔이 형성된 반면 60 °C에서는 형성되지 않았다. NaBH<sub>4</sub> 20 wt% 온도 40 °C가 NaOH 농도에 따라 겔 형성이 되기도 하고 안 되기도 하는 경계점이라 보고 20 wt%, 40 °C에서 NaOH 농도를 변화시키며 그 영향을 알아보았다(Fig. 5). NaOH가 수용액상에서 NaBH<sub>4</sub>의 안정화제로 사용되어 농도가 2%에서 9%로 증가함에 따라 평형전환율이 약 3% 감소하였다고 볼 수 있고 또는 겔이 형성되면서 겔에 갇힌 NaBH<sub>4</sub>가 촉매까지 이동하지 못해 반응하지 못한 채 남아있기 때문이라고 할 수 있다. 아무튼 수소발생량이 증가했으므로 기존의 촉매손실 메커니즘에 의하면 촉매 손실이 감소해야 하는데[7] 반대로 촉매 손실이 더 증가하였다. NaOH 2~5 wt%에서 촉매손실률 20% 미만인 것이 NaOH 7%에서는 50% 이상이 되었고 9%에서는 거의

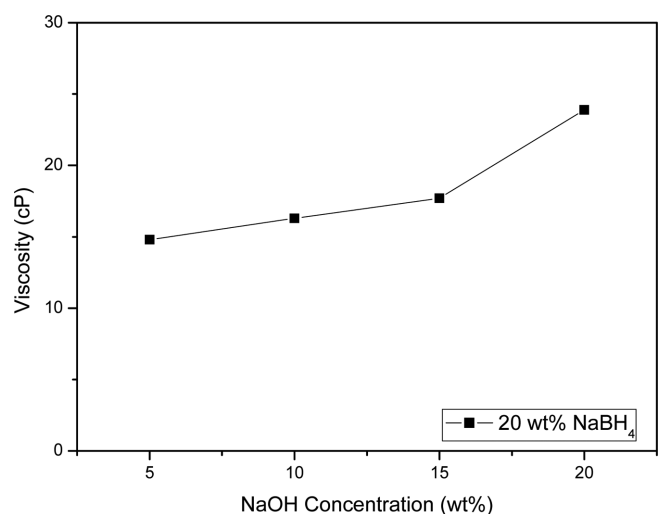


Fig. 5. The effect of NaOH concentration on the viscosity of 20 wt% NaBH<sub>4</sub> solution.

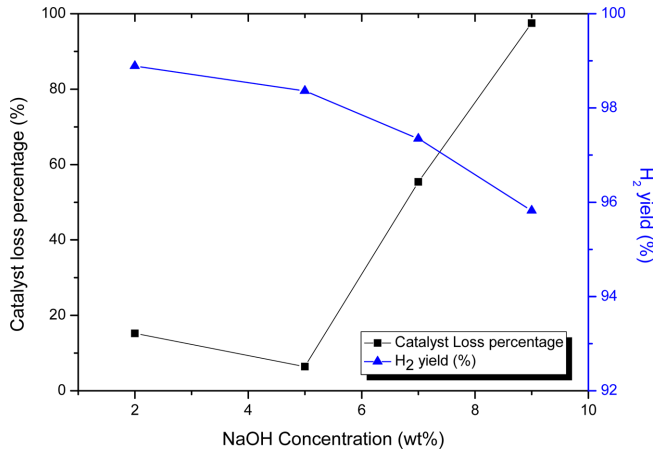


Fig. 6. The effect of NaOH concentration on the catalyst loss and hydrogen yield of 20 wt% NaBH<sub>4</sub> solution at 40 °C.

100% 촉매 손실이 발생했다. 이와 같은 현상은 고농도 NaBH<sub>4</sub> 용액에서 점도 증가와 겔 형성에 의한 영향으로 설명할 수 있다. Fig. 6에 각 농도에서 점도 측정된 결과를 나타냈는데 NaOH 농도증가에 따라 점도 증가가 크지 않다. NaOH 5~15% 범위에서 NaOH 농도 5% 증가할 때 점도는 약 2.5cP 밖에 증가하지 않았다. 그러므로 NaOH 농도증가에 따른 촉매손실을 증가는 NaOH 농도 증가에 의한 점도 증가보다는 NaOH 농도가 높아지면서 NaOH가 안정화제 역할을 하면서 겔 형성을 촉진했기 때문이라고 본다.

### 3-3. 소성 온도의 영향

Co-P-B/Cu 촉매의 구조 변화에 의한 활성변화를 알아보기 위해 N<sub>2</sub> 분위기에서 열처리 하였다. 200~500 °C 범위에서 2시간씩 열처리한 후 수소 발생 속도를 측정된 결과 Fig. 7과 같다. 열처리한 온도가 높을수록 수소발생 속도가 감소한 것을 보이고 있다. 열처리하면 입자가 agglomeration이 일어나 표면적이 작아지는 효과와 Co-P-B 촉매 결정의 변화에 의한 활성이 감소한 효과라고 할 수 있다. Fig. 8에 각 온도에서 처리한 촉매 시편의 XRD를 보이고 있다. 온도가 올라갈수록 Co의 결정이 뚜렷이 나타남을 확인할 수 있다. 즉

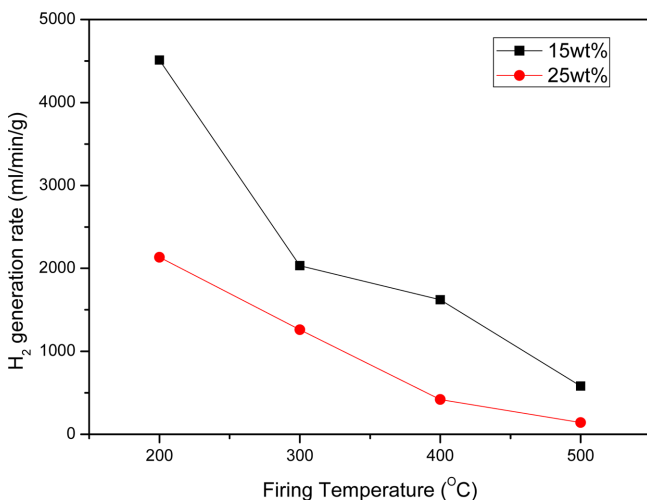


Fig. 7. The change of hydrogen generation rate as a function of firing temperature.

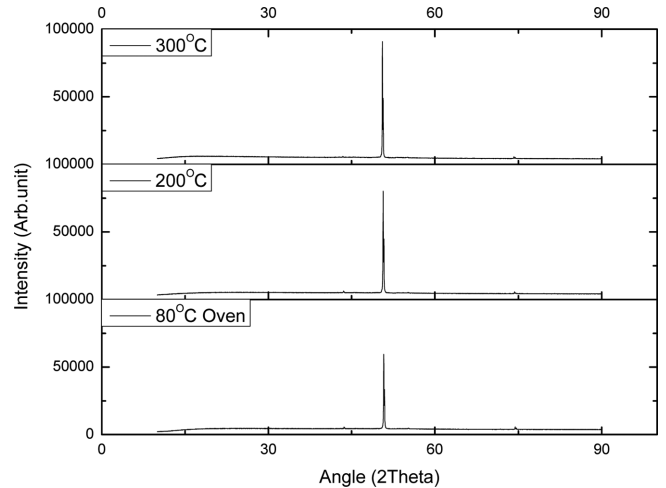


Fig. 8. XRD spectra of Co-P-B/Cu catalyst after firing at various temperature.

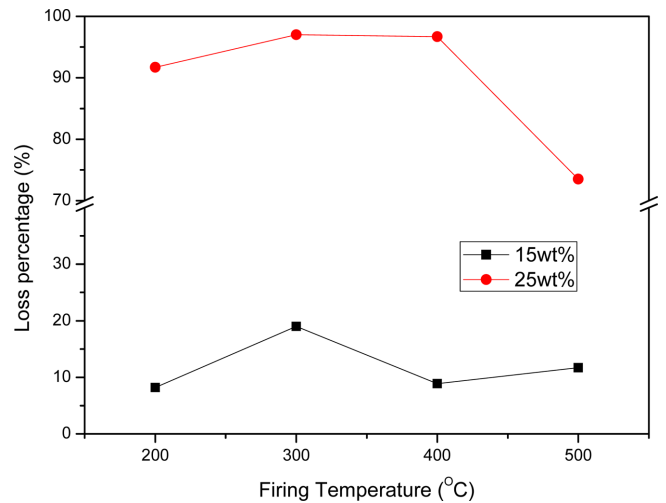


Fig. 9. The change of catalyst loss as a function of firing temperature.

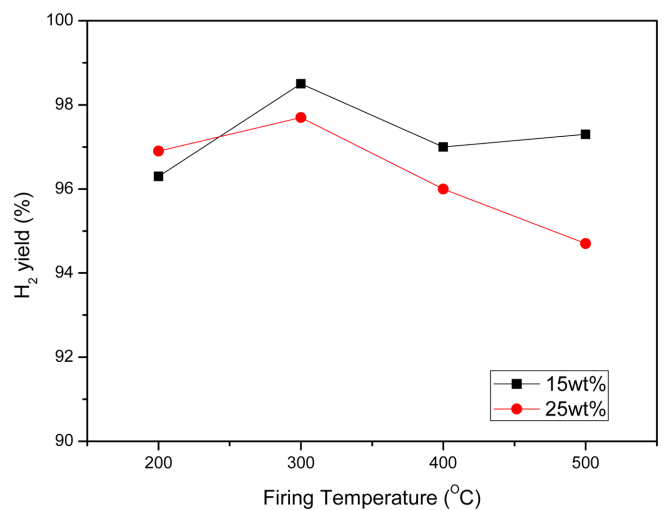


Fig. 10. The change of hydrogen yield as a function of firing temperature.

Co-P-B 비정질이 온도가 상승하면서 부분적으로 분해되면서 결정질 Co 상이 나타난 것이다. 순수 Co는 NaBH<sub>4</sub> 가수분해(hydrolysis)

촉매 역할을 하지 못하므로[8] Co-P-B 비정질에 속한 Co의 양이 감소하면서 촉매 활성이 감소한 것이다.

소성온도에 따라 15, 25 wt% NaBH<sub>4</sub> 수용액의 가수분해 반응에서 촉매손실률을 Fig. 9에 나타냈다. 고온에서 소성을 함으로써 촉매입자들이 결정화 되는데, Fig. 9를 보면 25 wt% 농도에서 실험할 때 400 °C 이하에서 소성한 촉매의 경우 촉매손실률이 모두 90% 이상이었으나, 500 °C에서 소성한 촉매는 약 70%의 촉매손실률을 보여 고온에서 소성하는 것이 촉매손실률에 있어서 효과를 보이고 있다. 하지만 Fig. 10의 수소 수율을 보면 25 wt%에서 소성온도가 높은 촉매를 사용할수록 수소 수율의 감소를 보이며, Fig. 7의 수소 발생속도를 비교한 자료에서는 15, 25 wt% 모두 수소 발생 속도의 감소를 보인다. 특히 25 wt%의 경우 500 °C의 수소발생속도 300 °C의 수소발생속도보다 8.8배나 낮게 측정되었다.

#### 4. 결 론

NaBH<sub>4</sub> 가수분해 반응에 사용된 Co-P-B/Cu 촉매의 내구성에 미치는 반응 온도, 농도, 소성 온도의 영향을 실험한 결과 다음과 같이 정리할 수 있다.

촉매손실률은 반응 부산물의 겔 형성과 밀접한 관계가 있었다. 즉 겔이 형성되면 촉매손실률이 증가하는 현상을 전체적으로 보였다. 고농도 NaBH<sub>4</sub>에서도 겔 형성이 안 되는 60 °C 이상의 온도에서는 촉매 손실률이 낮았지만 겔이 형성되는 40 °C 이하의 온도에서는 촉매손실률이 높았다. NaBH<sub>4</sub> 20 wt% 40 °C에서 NaOH 농도가 증가함에 따라 겔 형성이 촉진되어 촉매손실률이 급증하였다.

Co-P-B/Cu 촉매의 소성 온도를 높이면 촉매손실률은 감소하였지만 Co의 결정성이 증가해 촉매 활성은 감소하였다. 25 wt% 고농도 NaBH<sub>4</sub> 가수분해 반응에서 수소발생속도와 촉매 수명을 모두 만족시켜주는 Co-P-B/Cu 촉매의 소성 온도는 찾을 수 없었다.

#### 감 사

본 연구는 교육과학기술부의 21C 프론티어 연구개발 사업인 고효율 수소 제조·저장·이용 기술개발사업단의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. Liu, B. H. and Li, Z. P., "A Review: Hydrogen Generation from Borohydride Hydrolysis Reaction," *J. Power Sources*, **187**, 527-534(2009).
2. Freedom CAR and Fuel Technical Partnership: Technical goals, <http://www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/about/partnerships/freedomcar/index.shtml>.
3. Muir, S. S. and Yao, X., "Progress in Sodium Borohydride as a Hydrogen Storage Material: Development of Hydrolysis Catalysts and Reaction Systems," *Int. J. Hydrog. Energy*, **36**, 5983-5997(2011).
4. Gilson, P., Monteleone, G. and Prosini, P. P., "Hydrogen Production from Solid Sodium Borohydride," *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**, 929-937(2009).
5. Sim, W. J., Jo, J. Y., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "Study on the Stability of NaBH<sub>4</sub> Solution During Storage Process," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(3), 322-326(2010).
6. Hwang, B. C., Jo, J. Y., Sin, S. J., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "Study on the Hydrogen Yield of NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis Reaction," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**(5), 516-520(2011).
7. Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., Jaiswal, R. and Kothari, D. C., "Stability, Durability, and Reusability Studies on Transition Metal-Doped Co-B Alloy Catalysts for Hydrogen Production," *Int. J. Hydrog. Energy*, **36**, 13379-13391(2011).
8. Li, H., Yang, P., Chu, D. and Li, H., "Selective Maltose Hydrogenation to Maltitol on a Ternary Co-P-B Amorphous Catalyst and the Synergistic Effects of Alloying B and P," *Appl. Catal.*, **325**, 34-40(2007).