

Co-P-B/FeCrAlloy 촉매를 이용한 NaBH₄ 가수분해 반응

황병찬 · 조아라 · 신석재* · 최대기* · 남석우* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
*한국과학기술연구원 연료전지센터
136-791 서울 성북구 하월곡동 39-1
(2012년 7월 20일 접수, 2012년 8월 24일 채택)

NaBH₄ Hydrolysis Reaction Using Co-P-B Catalyst Supported on FeCrAlloy

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

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea
*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolkok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea
(Received 20 July 2012; accepted 24 August 2012)

요 약

Co-P-B/FeCrAlloy 촉매의 NaBH₄ 가수분해 특성과 내구성에 대해 연구하였다. 5 wt% NaBH₄ 농도에서 활성화 에너지가 25.2 kJ/mol로 귀금속 촉매와 비슷했고, NaBH₄ 농도가 증가할수록 활성화 에너지가 증가하였다. 20 wt% 이상의 NaBH₄ 농도에서 겔 형성이 수소발생과 촉매 내구성에 많은 영향을 줬다. NaBH₄ 농도가 높을 때 반응온도가 높을수록 겔 형성이 안 되므로 촉매 손실률이 낮았다. 수소발생과 촉매 내구성을 모두 고려했을 때 담지체를 1,000 °C에서 열처리하고, 초음파 진동없이 촉매를 담지하고, 촉매 담지 후 소성한 촉매가 우수하였다. 25 wt% NaBH₄에서는 촉매를 3 회 이상 재사용하기 위해서는 60 °C 이상의 온도에서 반응시켜야 함을 보였다.

Abstract – Properties of NaBH₄ hydrolysis reaction using Co-P-B/FeCrAlloy catalyst and the catalyst durability were studied. Co-P-B/FeCrAlloy catalyst showed low activation energy such as 25.2 kJ/mol in 5 wt% NaBH₄ solution, which was similar that of noble metal catalyst. The activation energy increased as the NaBH₄ concentration increased. Formation of gel at high concentration of NaBH₄ seriously affected hydrogen evolution rate and the catalyst durability. The catalyst loss decreased as reaction temperature increased due to lower gel formation when the concentration of NaBH₄ was over 20 wt%. Considering hydrogen generation rate and durability of catalyst, the catalyst supported with FeCrAlloy heat-treated at 1000 °C without ultra vibration during dipping and calcination after catalyst dipping was best catalyst. To use catalyst more than three times in 25 wt% NaBH₄ solution, it should be reacted at higher temperature than 60 °C.

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

1. 서 론

미래의 대체에너지원으로서 수소를 사용하는 연료전지는 높은 에너지 효율과 친환경적인 장점 때문에 현재 많은 연구가 진행 중이다. 연료전지의 종류 중 수소를 연료로 사용하는 이동형 연료전지로는 고분자전해질 연료전지(PEMFC)가 가장 적합한데, 연료인 수소를 저장, 공급하는 방법이 어렵다는 점이 문제다.

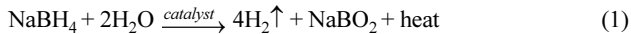
수소를 저장 및 공급하는 방법에는 많은 방법이 있지만, 여러 측면에서 화학적 수소화물이 가장 유력한 방법이라 할 수 있다. 화학적 수소화물에는 CaH₂, MgH₂, C₁₀H₁₈, NH₃BH₃, NaBH₄ 등이 있다. 이 중, NH₃BH₃ (Amonia borane, AB)는 19.6 wt%의 높은 수소저

장용량으로 최근에 많은 관심을 받고 있지만 높은 수소방출온도(100 °C 이상)와 반응 부산물(borazine, ammonia, diborane)이 PEMFC의 성능감소 원인이 되므로[1] 이를 방지하기 위한 부가적인 장치로 인하여 수소발생시스템에서 낮은 수소저장용량을 가질 수밖에 없다. 따라서 화학적 수소화물은 안전성, 비가연성, 비독성, 높은 수소저장용량 뿐만 아니라, 반응 생성물이 PEMFC에 영향을 주지 않아야 하는 등 매우 다양한 조건들이 고려된다. 이처럼 이동형 연료전지의 수소공급원으로서 까다로운 조건들을 만족하는 화학적 수소화물로서 NaBH₄가 많이 연구개발되고 있다. NaBH₄는 10.6 wt%의 높은 수소저장용량을 가지며 반응생성물인 borax는 친환경적이며, 반응물로 재생산가능하다.

NaBH₄의 가수분해 반응속도가 느리기 때문에 촉매를 사용해 수소발생속도를 향상시키며 NaBH₄ 저장 중 안정성을 위해 NaOH를

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

첨가한다[2]. 이 때 가수분해 반응식은 (1)과 같다.



식 (1)에 사용되는 촉매는 초기에 Pt, Pd, Ru과 같은 귀금속 촉매가 많이 개발되었으나, 귀금속이기 때문에 실용화하기에 적합하지 않았다. Mg, Ni, Co 와 같은 전이금속이 저렴하고 NaBH₄ 가수분해 반응에 좋은 촉매 활성과, 촉매 제조 방법도 화학적 환원 방법을 이용하기 때문에 용이한 장점들 때문에 많이 연구되고 있다[2-5].

이러한 촉매들로 가수분해 반응을 진행할 때, 식 (1)과 같이 1 mol의 NaBH₄에 2 mol의 H₂O가 반응하는 것이 아니라 실제로는 4~10 mol의 H₂O가 반응해 NaBO₂ 수화물을 생성하므로 수소저장용량이 감소하게 된다. NaBH₄ 1 mol이 H₂O 4 mol과 반응하면 수소저장용량이 7.3 wt%가 되고 10 mol과 반응하면 3.7 wt%로 감소한다. 그러므로 수용액 중 NaBH₄ 농도를 높여 수소 저장용량을 높일 필요가 있다.

앞서 언급한 다양한 NaBH₄ 가수분해 반응용 촉매에 관한 많은 연구들은, 대부분이 10 wt% 미만의 NaBH₄ 수용액에서 실험하였고, powder 형태로 제작하여 사용되었으나 본 연구에서는 20~25 wt%의 높은 농도까지 실험하였다. 또한, 회분식 반응기에서 온도제어나 반응 부산물 회수 문제가 있어서 연속 흐름 반응기를 이용해야 하기 때문에 촉매를 지지체에 고정시켜 NaBH₄를 가수분해 시킨다. 다양한 종류의 촉매와 지지체에 고정시켜 실험한 문헌들이 많지만, 수소발생속도 위주로 나온 자료들이 대부분이며, 최종 수율과 내구성 등에 대한 언급이 없었다[6-17].

그래서 본 연구에서는 Co-P-B 촉매를 FeCrAlloy 지지체에 담지하여 넓은 NaBH₄ 농도 범위(5~25 wt%)에서 가수분해 반응속도, 수소 수율, 촉매 내구성에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

실험에 사용된 촉매는 Co-P-B이고 FeCrAlloy에 담지하여 수소 발생 실험에 사용 하였다. 이 때 사용된 시약과 지지체인 FeCrAlloy는 다음과 같다. CoCl₂·6H₂O (97%, Junsei), NaH₂PO₂·H₂O (99%, Yakuri), NaBH₄ (97%, Daejung). FeCrAlloy (SFF1-10, FiberTech).

FeCrAlloy fiber의 성분은 Table 1에 나타내었다. FeCrAlloy 열처리 전후표면과 1회 사용 후 촉매의 내부를 SEM 및 EDS (Hitachi S-4800) 분석하였다.

FeCrAlloy 지지체의 열처리 과정은 air 분위기에서 승온속도 5 °C/min으로 1,000 °C에서 2시간 동안 진행하였다. 초음파를 이용한 촉매 담지과정은 Co-P 용액과 NaBH₄ 용액을 Sonicator (Branson 3210,

Branson)에 넣고 담지하였다. 담지 후 소성은 N₂ 분위기에서 300 °C, 3 시간 소성하였다. 촉매 제조방법에 따라 Co-P-B/FeCrAlloy 촉매를 Table 2에 기호와 함께 나타냈다.

2-2. 수소발생 측정 및 촉매 손실을 계산

NaBH₄ 수용액이 들어있는 반응기에 촉매를 넣고 반응 종료까지 수소 발생량을 측정하였고, 반응 종료 후 증류수에 촉매를 세척하여 촉매 손실률을 측정하였다. 수소 포집은 메스실린더를 이용하여 수상치환하여 포집하였고, 수소 수율은 물의 온도에서 포화되었다고 가정하여 수증기압을 제외한 양으로 계산하였다.

촉매 내구성으로 나타난 촉매 손실률은 담지체의 무게를 m₁, 촉매 담지 후 담지체와 촉매의 총무게를 m₂, 수소발생실험 후의 촉매와 담지체 총무게를 m₃라고 했을 때 다음과 같은 방법으로 계산하였다.

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

3. 결과 및 고찰

3-1. 온도의 영향

NaBH₄ 5, 25 wt% 농도에서 온도변화에 따른 수소발생속도를 Fig. 1에 나타냈다. 25 wt% 고농도에서 온도 상승에 따라 수소발생속도 증가폭이 큰데, 이것은 고농도 낮은 온도에서는 부산물과 NaBH₄가 결합된 겔이 형성되지만 높은 온도에서는 겔이 형성되지 않기 때

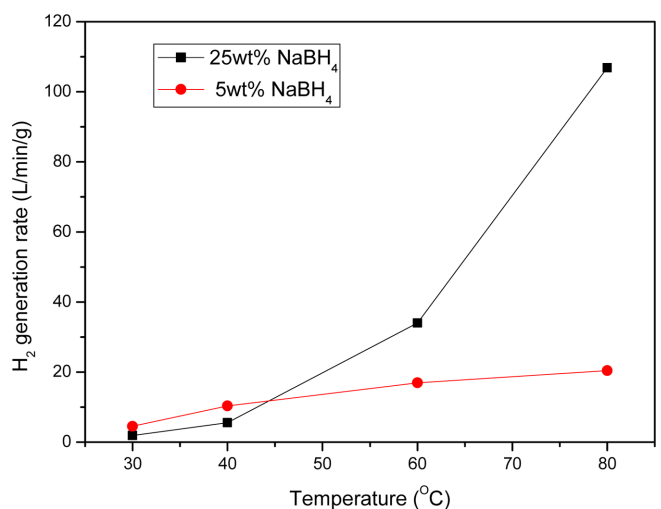


Fig. 1. Comparison of Hydrogen generation rate as a function of reaction temperature with 5 wt% NaOH.

Table 1. Chemical composition of FeCrAlloy support

Elements	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Fe	Zr
wt%	0.03	0.26	0.17	0.12	0.003	24.17	5.11	BAL	0.30

Table 2. Catalysts made by various manufacture methods and their hydrogen yield and catalyst loss percentage

Catalyst Symbol	Heat treatment (1000 °C)	Sonication (50 kHz)	Calcination (300 °C)	H ₂ yield (%)	Catalyst loss (%)
A	×	×	×	98.7	44.9
B	○	○	○	97.2	41
C	○	○	×	94.3	51.9
D	○	×	○	98.2	40.4
E	○	×	×	97.4	41.1

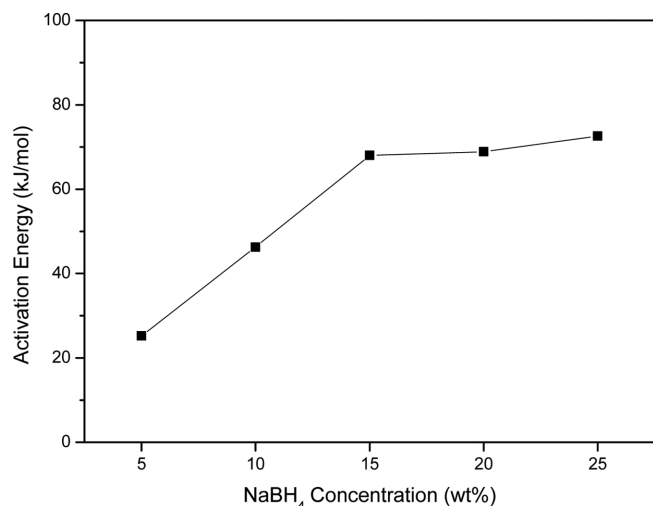


Fig. 2. Activation energy of NaBH_4 hydrolysis reaction as a function of NaBH_4 concentration.

문이다[27,34]. NaBH_4 의 각 농도에서 Co-P-B/FeCrAlloy 촉매의 활성화 에너지를 계산한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 농도가 높을수록 활성화 에너지가 높는데, NaBH_4 농도가 높으면 gel 형성에 따른 반응 속도 감소 때문에 더 많은 에너지 즉, 더 높은 온도가 필요하기 때문이라 사료된다. 그리고 고농도에서 수소발생속도가 온도의 영향을 많이 받게 되므로 활성화 에너지 값이 크다고 할 수 있다. 활성화 에너지가 농도의 영향을 많이 받는데, 다른 연구자들이 구한 NaBH_4 가수분해 반응의 활성화 에너지는 저농도에서 구한 것이 대부분이다(Table 3). 본 연구의 Co-P-B/FeCrAlloy 촉매가 5 wt% NaBH_4 에서 활성화 에너지가 귀금속촉매와 비슷한 25.2 kJ/mol로 촉매 활성이 우수함을 확인하였다.

Fig. 3은 각 NaBH_4 농도에서 온도에 따른 촉매 손실률 변화를 측정한 것이다. 15 wt% 이하의 낮은 농도에서는 촉매 손실률이 20 wt%이며 온도의 영향을 거의 받지 않고 있다. 온도가 올라감에

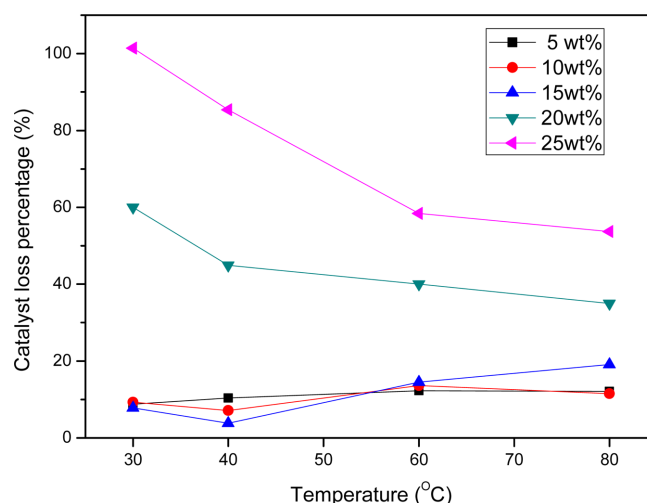


Fig. 3. Change of a catalyst loss as a function of temperature and NaBH_4 concentration.

따라 촉매 손실률이 약간 증가하고 있는데, 이것은 수소발생속도 증가에 따른 영향이다. 20 wt%에서는 반대로 온도가 낮을 때 촉매 손실률이 매우 크다. 이것은 높은 농도의 NaBH_4 수용액에서 gel을 형성하기 때문인데 온도가 높아지면서 gel 형성량이 감소하고 촉매 손실률이 감소하는 현상을 나타내고 있다. 그래서 고농도 NaBH_4 가수분해 반응 시에는 60 °C 이상의 온도에서 반응시키는 것이 수소발생속도나 촉매 내구성 측면에서 유리하다.

3-2. NaBH_4 농도 및 NaOH 농도의 영향

수소저장용량을 높이기 위해서는 수용액 중 NaBH_4 농도를 높여야 한다. NaBH_4 가수분해 반응에서 NaBH_4 농도의 영향을 알아보기 위해 5~25 wt% NaBH_4 , 5 wt% NaOH, 30 °C 항온조에서 실험하였고, 수소발생속도와 촉매 손실률에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Table 3. Summary of the reported activation energy of NaBH_4 hydrolysis reaction using various catalysts

Concentration		Catalyst	Activation Energy (kJ/mol)	References
NaBH_4	NaOH			
0.005 M	pH13	Pd-C powder	28	[28]
0.025 M	pH13	Co-P-B powder	31.8	[24]
0.026±0.001 M	pH13	Co-B thin Film	30	[29]
0.1-0.2 M	0.1M	Pt/C	45	[30]
0.15 M	0M	Ni cluster	54	[31]
0.150 M		Ru(0) nanoclusters	29	[18]
1.3 M	3.75 M	Ni-Co-B	62	[32]
1.32-5.28 M	0-2.5 M	Ru/C	37.3	[21]
1.34-5.44 M	0.26-1.9 M	Ni/metal	52	[22]
4.8-16.5 wt%	5 wt%	Ru-C	37	[33]
5 wt%	5 wt%	Co/a- Al_2O_3	33	[20]
7.5 wt%	1 wt%	Ru/ion exchange resin	47	[25]
5.73 M	1.9 M	Ru/resin	47	[17]
5 wt%	5 wt%	Co-P-B/FeCrAlloy	25.2	This study
10 wt%	5 wt%		46.3	
15 wt%	5 wt%		68	
20 wt%	5 wt%		68.9	
25 wt%	5 wt%		72.6	

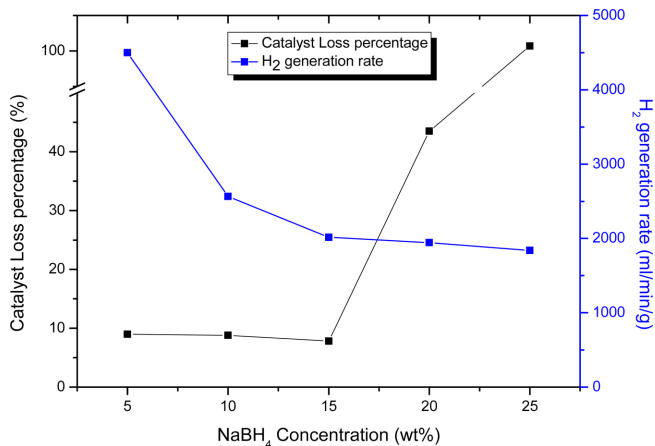


Fig. 4. Effects of NaBH₄ concentration on the catalyst loss and hydrogen evolution rate with 5.0 wt% NaOH at 30 °C.

Fig. 4의 수소발생속도와 NaBH₄ 농도의 관계를 이용하여 반응차수를 구한 결과 -0.8이었다. NaBH₄ 농도에 대하여 반응차수를 구한 연구들을 보면 0차[17-19], 0차가 아닌 경우[20,21], 음수인 경우[20,22,23], 1차인 경우[18]등 다양하다. Co-P-B powder로 실험한 Patel 등[24]은 반응차수에 대하여 NaBH₄의 농도가 0.005~0.050 M 농도 범위에서 1차, 0.075~0.25 M 농도범위에서는 0차임을 밝혔다. 여기서 0.25 M을 wt%로 환산하면 1 wt%가 되지 않는 저농도다. 반응차수가 음수인 연구에서는 모두 5~25 wt% 범위에서 Co계열의 촉매로 실험 했을 때 인데[20,22,23] 본 연구결과와 동일했다. 음의 반응차수를 가지는 이유로 pH 증가에 의한 NaBH₄ 안정화와 점도 증가에 의한 물질전달 속도 감소를 꼽을 수 있다[17,25-27].

Fig. 4에서 수소발생속도는 NaBH₄ 농도증가에 따라 감소했다. NaBH₄ 농도 범위에 따라 수소발생속도의 감소폭이 다른데, 농도 범위에 따라 수소발생속도의 감소폭이 차이가 나는 이유는 용액 중 H₂O의 양 때문이다. NaBH₄가 촉매에서 가수분해 될 때는 (1) 촉매 활성점에서 BH₄⁻가 흡착되고 (2) H₂O와 반응하여 B(OH)₄⁻와 수소가 생성된 후 B(OH)₄⁻가 탈착되는 2단계로 볼 수 있다[19]. 이 중 두 번째 단계에서 반응 용액 중 H₂O, 반응생성물 등이 B(OH)₄⁻가 탈착되는 속도에 영향을 준다. 저농도에서는 반응 용액 중 H₂O의 양이 충분하여 촉매 활성점에서 B(OH)₄⁻가 원활하게 탈착될 수 있지만, 고농도에서는 반대로 H₂O가 부족하여 물질전달이 원활하지 않고 반응부산물들이 안정되기 위해 수화물을 형성하게 되어 수소발생속도 감소의 원인이 된다.

촉매 손실을 또한 마찬가지로이다. 저농도일 때는 촉매 손실률이 10% 미만으로 일정한 값을 가졌다. 20 wt%일 때는 촉매 손실률은 60%였고, 25 wt%일 때는 100%가 넘었는데 이것은 반응 부산물이 수화물 즉, gel을 형성하려는 응집력과 지지체 사이의 공간에서 수소발생으로 인해 팽창하려는 힘 등으로 인해 지지체의 분리 현상이 일어났기 때문이다.

촉매가 없는 상태에서 NaBH₄ 가수분해 반응은 반응용액의 pH로 조절되므로 NaOH 농도에 대한 효과를 알아볼 필요가 있다[24]. 지난 연구[27]에서 보인 것처럼 gel 형성의 경계지점인 20 wt% NaBH₄, 40 °C에서 NaOH 농도를 1~7 wt% 범위에서 실험하여 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. NaOH 증가에 따라 수소발생속도와 촉매 손실률은 증가하였다. NaBH₄ 가수분해에 있어 NaOH 농도에 대한 연

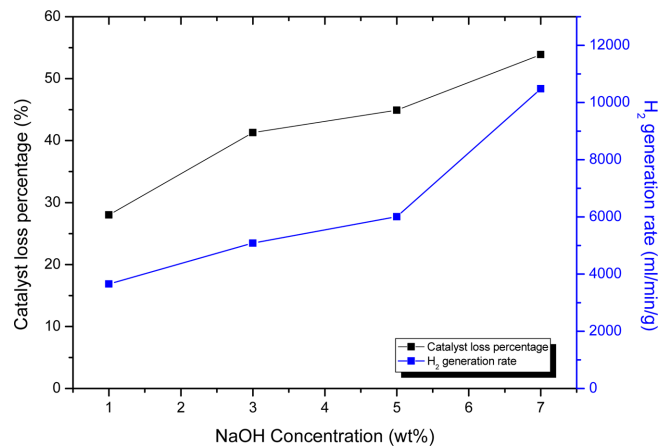


Fig. 5. Effects of NaOH concentration on the catalyst loss and hydrogen evolution rate with 20 wt% NaBH₄ at 40 °C.

구들 중 Co, Ni 계열의 촉매와 동일한 결과이다[24,26,32]. 1 wt% NaOH를 제외한 나머지 조건들에서 gel이 형성됨을 확인하였다. 1 wt% NaOH 보다 7 wt% NaOH가 수소발생속도 촉매 손실을 모두 2배가량 차이를 보인다. 이러한 현상은 NaOH가 반응속도를 높이는데 기여하므로 그만큼 많이 형성된 반응 부산물이 gel 형성 또한 촉진시키기 때문에 나타난 것이라고 생각된다.

3-3. 촉매 제조과정의 영향

Table 2에 촉매 담지체 열처리, 담지과정에서 초음파 진동 이용, 담지 후 소성 여부에 따른 수소 수율과 촉매 손실률을 나타냈다. 1,000 °C에서 담지체 FeCrAlloy를 열처리함으로써 수소 수율은 약간 감소했다. 촉매 손실률에는 촉매 담지체 열처리가 별 영향을 주지 않은 것으로 나타났다. 촉매 담지체를 공기 분위기에서 열처리함으로써 Fig. 6의 SEM 사진에 나타난 것처럼 표면에 하얀 입자가 형성되었다. SEM-EDX 성분 분석결과를 보면, Al과 O가 열처리 전보다 많아져서 이 입자들은 알루미늄 산화물이 형성된 것으로 보이고, 이 알루미늄 산화물이 수소 수율을 약간 감소시켰다고 사료된다.

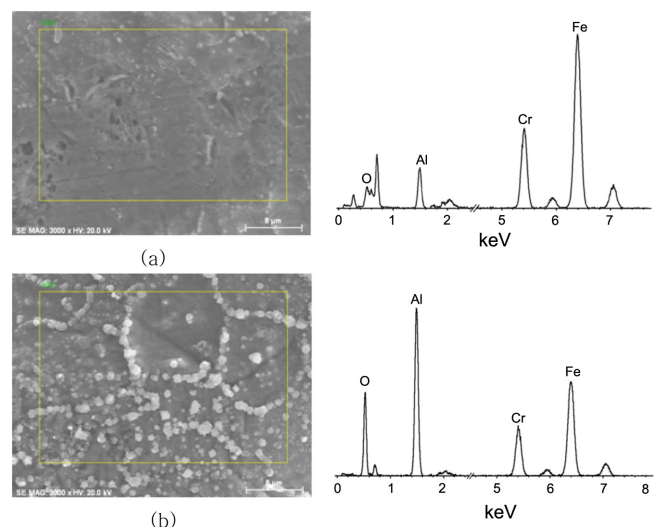


Fig. 6. SEM EDS image of FeCrAlloy support (a) before heat treatment, (b) after heat treatment at 1,000 °C.

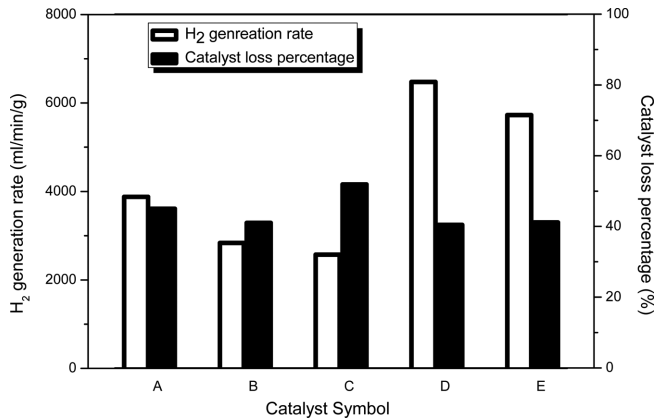


Fig. 7. Hydrogen evolution rate and catalyst loss of Co-P-B/FeCrAlloy catalyst according to manufacturing methods.

그리고 Fig. 7에 초기 수소발생속도를 나타냈는데 열처리한 촉매들이 전반적으로 수소발생속도가 증가하였고 특히 열처리하고 초음파 처리하지 않은 D, E 촉매는 열처리 하지 않은 A 촉매보다 2.5~3 배 수소발생속도가 증가했다. 이것은 촉매 표면에 작은 입자들이 형성되어 표면적 증가에 의한 촉매 활성면적 증가의 영향이라고 본다. 그러나 B, C 촉매는 촉매 담지 시 초음파 진동을 이용함으로써 약하게 결합된 표면의 작은 입자들이 진동에 의해 탈착되었기 때문에 수소발생속도가 열처리 하지 않은 A와 비슷하게 나타났다. 촉매 담지 후 소성함으로써 수소 수율과 수소발생속도도 약간 증가함을 보였으나, 촉매 손실률에는 별 영향을 주지 않음을 Table 2와 Fig. 7에서 확인할 수 있다.

수소 수율, 수소발생속도 그리고 촉매 손실률을 모두 고려했을 때 담지체를 열처리하고 촉매 담지 시 초음파 진동을 이용하지 않고, 담지 후 소성한 촉매 D가 제일 우수하였다.

3-4. 촉매 재사용 시 내구성

촉매 A를 고온(60, 80 °C)에서 재사용 실험하면서 수소발생속도와 촉매 손실률을 측정하였다. 고농도(20, 25 wt%) NaBH_4 에서 수소발생속도를 측정한 결과 첫 실험에서는 25 wt%가 20 wt%보다 낮은

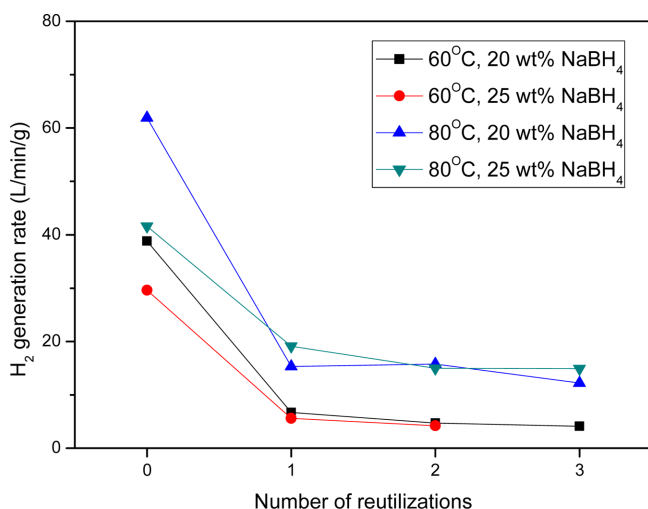


Fig. 8. Hydrogen generation rate of Co-P-B/FeCrAlloy as a function of number of reutilization.

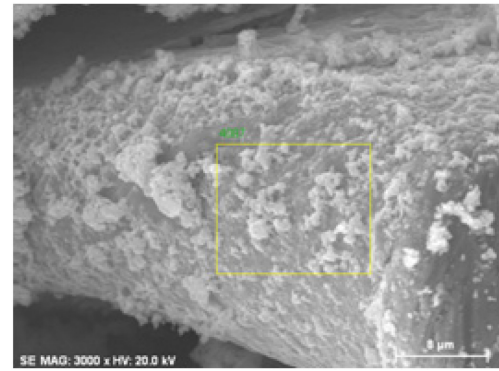


Fig. 9. Inside of FeCrAlloy support after hydrolysis reaction.

결과를 Fig. 8에서 볼 수 있다. NaBH_4 농도가 높아 반응 부산물의 물질전달속도(Back diffusion)가 느리기 때문이다. 여러 번 재사용 시에는 수소발생속도가 거의 같아졌다. 이것은 수소발생반응 후에 겔 표면의 촉매가 분리돼 나가고 내부의 촉매는 Fig. 9처럼 그대로 남아 있기 때문이라고 보고[34], 재사용 촉매는 결국 내부 촉매에 의해서 반응이 진행되는데 촉매 내부에서 물질전달은 NaBH_4 20 wt%와 25 wt%가 거의 같기 때문에 재사용 시에는 수소발생속도가 거의 같아졌다. 온도가 높으면 물론 NaBH_4 가수분해 반응 속도도 빨라지지만 물질전달속도도 증가해 초기나 재사용 시 전체적으로 수소발생속도가 증가했음을 나타내고 있다.

촉매 손실률은 초기에 온도의 영향이 작고 NaBH_4 농도 영향이 큰데 NaBH_4 농도가 높으면 손실률이 큼을 보이고 있다(Fig. 10). 처음 사용 시 겔 표면의 촉매 분리가 NaBH_4 농도가 높을수록 점도가 높아져 잘 된 것으로 보인다. 재사용 시에도 NaBH_4 농도가 높은 25 wt%에서 촉매 손실률이 높았는데 이것은 내부의 촉매 분리에 의한 것으로, 촉매 내부에서도 NaBH_4 농도가 높을수록 점도가 높아져 촉매 분리가 증가한 것으로 사료된다. 특히 60 °C, 25 wt%에서 2회 재사용 시 촉매 손실률이 100%를 넘는 것은 촉매 지지체의 일부가 떨어져 나간 것 때문인데, 이와 같은 촉매 지지체 붕괴는 겔 형성에 의한 것으로 판단된다. NaBH_4 농도가 높고 온도가 낮을 때 촉매 밖에서 겔이 형성되는데, 전 연구[35]에 의하면 60 °C, 25 wt%

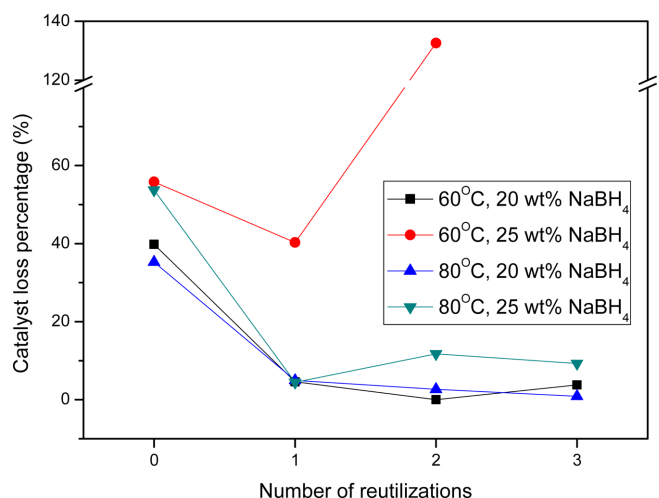


Fig. 10. Catalyst loss percentage of Co-P-B/FeCrAlloy as a function of number of reutilization.

에서는 촉매 밖에서는 겔이 형성의 시작단계였다. 그런데 금속 섬유 촉매 지지체로 얹혀 있는 본 연구의 촉매 내부에서는 60 °C, 25 wt% 에서 물질 전달이 원활치 않아 겔 형성이 됨으로써 겔 형성 → 발생한 수소 겔에 갇힘 → 수소 압력 증가 → 수소부피 팽창 → 촉매 지지체 분리 단계[35]를 거쳐 촉매 손실률이 급증한 것이라 판단된다.

4. 결 론

Co-P-B/FeCrAlloy 촉매의 NaBH₄ 가수분해 특성과 내구성에 대한 연구결과를 다음과 같이 정리하였다.

Co-P-B/FeCrAlloy 촉매가 5 wt% NaBH₄에서 활성화 에너지 값이 귀금속 촉매와 비슷한 25.2 kJ/mol로 촉매 활성이 우수함을 확인하였다. 활성화 에너지는 NaBH₄ 농도의 영향을 받았는데 NaBH₄ 농도가 높을수록 gel 형성에 따른 반응속도 감소 때문에 활성화 에너지가 증가하였다. NaBH₄ 고농도(20~25%)에서는 겔이 형성되어 촉매 손실률을 증가시켰다. 그러므로 고농도 NaBH₄ 가수분해 반응 시 겔이 형성되지 않은 60 °C 이상의 온도에서 반응시키는 것이 수소 발생속도나 촉매 내구성 측면에서 유리하였다.

여러 가지 방법으로 Co-P-B/FeCrAlloy 촉매를 제조하였는데, 수소 수율, 수소 발생 속도, 촉매 손실률을 모두 고려했을 때, 담지체를 1,000 °C에서 열처리하고, 촉매 담지 시 초음파 진동을 이용하지 않고, 촉매 담지 후 소성한 촉매가 가장 우수하였다.

25 wt% NaBH₄ 농도에서는 60 °C 반응온도에서도 촉매 지지체 내부에서 겔이 형성되어 3번 재사용 시 지지체 붕괴가 발생하므로 촉매를 반복사용하기 위해서는 더 높은 온도에서 가수분해 반응을 시켜야함을 보였다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부의 21C 프론티어 연구개발 사업인 고효율 수소 제조저장이용 기술개발사업단의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Aneesh, C. G., Raju, E., Kartik, I., Rajesh, B., Manvendra, V. and Pratibha, S., "Effect of Zeolites on Thermal Decomposition of Ammonia Borane," *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**, 3712-3718(2012).
2. Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A. and Filippi, M., "Studies on Catalytic Behavior of Co-Ni-B in Hydrogen Production by Hydrolysis of NaBH₄," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **298**, 1-6(2009).
3. Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., Jaiswal, R. and Korthari, 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).
4. Fernandes, R., Patel, N. and Miotello, A., "Hydrogen Generation by Hydrolysis of Alkaline NaBH₄ Solution with Cr-promoted Co-B Amorphous Catalyst," *Appl. Catal. B: Environ.*, **92**, 68-74(2009).
5. Fernandes, R., Patel, N. and Miotello, A., "Efficient Catalytic Properties of Co-Ni-P-B Catalyst Powders for Hydrogen Generation by Hydrolysis of Alkaline Solution of NaBH₄," *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**, 2893-2900(2009).
6. Demirci, U. B. and Garin, F., "Kinetics of Ru-promoted Sulphated Zirconia Catalysed Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **279**(1), 57-62(2008).
7. Demirci, U. B. and Garin, F., "Ru-based Bimetallic Alloys for Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate," *J. Alloy. Compd.*, **463**, 107-111(2008).
8. Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L. and Yi, B., "Hydrogen Generation Utilizing Alkaline Sodium Borohydride Solution and Supported Cobalt Catalyst," *J. Power Sources*, **164**, 544-548(2007).
9. Simagina, V. I., Netskina, O. V., Komova, O. V., Odegova, G. V., Kochubei, D. I. and Ishchenko, A. V., "Activity of Rh/TiO₂ Catalysts in NaBH₄ Hydrolysis: The Effect of the Interaction Between RhCl₃ and the Anatase Surface During Heat Treatment," *Kinet. Catal.*, **49**(4), 568-573(2008).
10. Simagina, V. I., Storozhenko, P. A., Netskina, O. V., Komova, O. V., Odegova, G. V., Samoilenko, T. Y. and Gentsler, A. G., "Effect of the Nature of the Active Component and Support on the Activity of Catalysts for the Hydrolysis of Sodium Borohydride," *Kinet. Catal.*, **48**(1), 168-175(2007).
11. Demirci, U. B. and Garin, F., "Promoted Sulphated-zirconia Catalysed Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate," *Catal. Commun.*, **9**(6), 1167-1172(2008).
12. Chen, Y. and Kim, H., "Ni/Ag/Silica Nanocomposite Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of NaBH₄ Solution," *Mater. Lett.*, **62**, 1451-1454(2008).
13. Kim, J. H., Lee, H., Han, S. C., Kim, H. S., Song, M. S. and Lee, J. Y., "Production of Hydrogen from Sodium Borohydride in Alkaline Solution: Development of Catalyst with High Performance," *Int. J. Hydrog. Energy*, **29**, 263-267(2004).
14. Kim, J. H., Kim, K. T., Kang, Y. M., Kim, H. S., Song, M. S., Lee, Y. J., Lee, P. S. and Lee, J. Y., "Study on Degradation of Lamentary Ni Catalyst on Hydrolysis of Sodium Borohydride," *J. Alloy. Compd.*, **379**(1-2), 222-227(2004).
15. Lee, J., Kong, K. Y., Jung, C. R., Cho, E., Yoon, S. P., Han, J., Lee, T. G. and Nam, S. W., "A Structured Co-B Catalyst for Hydrogen Extraction from NaBH₄ Solution," *Catal. Today*, **120**(3-4), 305-310(2007).
16. Dai, H. B., Liang, Y., Wang, P. and Cheng, H. M., "Amorphous Cobalt-boron/nickel Foam as an Effective Catalyst for Hydrogen Generation from Alkaline Sodium Borohydride Solution," *J. Power Sources*, **177**(1), 17-23(2008).
17. Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Kelly, M. T., Petillo, P. J. and Binder, M., "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst," *J. Power Sources*, **85**(2), 186-189(2000).
18. Özkaz, S. and Zahmakiran, M., "Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride Using Ru(0) Nanoclusters as Catalyst," *J. Alloy. Compd.*, **404-406**, 728-731(2005).
19. Zhang, J. S., Delgass, W. N., Fisher, T. S. and Gore, J. P., "Kinetics of Ru-catalyzed Sodium Borohydride Hydrolysis," *J. Power Sources*, **164**(2), 772-781(2007).
20. Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L. and Yi, B., "Hydrogen Generation Utilizing Alkaline Sodium Borohydride Solution and Supported Cobalt Catalyst," *J. Power Sources*, **164**(2), 544-548(2007).
21. Shang, Y. and Chen, R., "Hydrogen Storage via the Hydrolysis of NaBH₄ Basic Solution: Optimization of NaBH₄ Concentra-

- tion," *Energy Fuels*, **20**(5), 2142-2148(2006).
22. Zhang, Q., Wu, Y., Sun, X. and Ortega, J., "Kinetics of Catalytic Hydrolysis of Stabilized Sodium Borohydride Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(4), 1120-1124(2007).
 23. Mitov, M., Rashkov, R. and Atanasov, N., "Effects of Nickel Foam Dimensions on Catalytic Activity of Supported Co-Mn-B Nanocomposites for Hydrogen Generation from Stabilized Borohydride Solutions," *J. Mater. Sci.*, **42**, 3367-3372(2007).
 24. Patel, N., Fernandes, R. and Miotello, A., "Hydrogen Generation by Hydrolysis of NaBH_4 with Efficient Co-P-B Catalyst: A Kinetic Study," *J. Power sources*, **188**(2), 411-420(2009).
 25. Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J. and Binder, M., "A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst," *Int. J. Hydrog. Energy*, **25**(10), 969-975 (2000).
 26. Jeong, S. U., Kim, R. K., Cho, E. A., Kim, H. J., Nam, S. W., Oh, I. H., Hong, S. A. and Kim, S. H., "A Study on Hydrogen Generation from NaBH_4 Solution Using the High-performance Co-B Catalyst," *J. Power Sources*, **144**(1), 129-134(2005).
 27. 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_4 Hydrolysis Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **49**(5), 516-520(2011).
 28. Patel, N., Patton, B., Zanchetta, C., Fernandes, R., Guella, G., Kale, A. and Miotello, A., "Pd-C Powder and Thin Im Catalysts for Hydrogen Production by Hydrolysis of Sodium Borohydride," *Int. J. Hydrog. Energy*, **33**(1), 287-292(2008).
 29. Patel, N., Fernandes, R., Guella, G., Kale, A., Miotello, A., Patton, B. and Zanchetta, C., "Structured and Nanoparticle Assembled CoB Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition: A Very Efficient Catalyst for Hydrogen Production," *J. Phys. Chem. C*, **112**(17), 6968-6976(2008).
 30. Guella, G., Patton, B. and Miotello, A., "Kinetic Features of the Platinum Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride from ^{11}B NMR Measurements," *J. Phys. Chem. C*, **111**(50), 18744-18750 (2007).
 31. Metin, Ö. and Özkar, S., "Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride by Using Water Dispersible, Hydrogenphosphate-stabilized Nickel(0) Nanoclusters as Catalyst," *Int. J. Hydrog. Energy*, **32**(12), 1707-1715(2007).
 32. Ingersoll, J. C., Mani, N., Thenmozhiyal, J. C. and Muthaiah, A., "Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride by a Novel Nickel-cobalt-boride Catalyst," *J. Power Sources*, **173**(1), 450-457(2007).
 33. Shang, Y. and Chen, R., "Semiempirical Hydrogen Generation Model Using Concentrated Sodium Borohydride Solution," *Energy Fuels*, **20**(5), 2149-2154(2006).
 34. Kim, T. H., Lee, H., Sim, W. J., Kim, S. H., Lee, J. H., Lim, T. W. and Park, K. P., "Degradation of Proton Exchange Membrane by Pt Dissolved/Deposited in Fuel Cells," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 1265-1271(2009).
 35. Hwang, B. C., Cho, A. R., Sin, S. J., Choi, D. K., Nam, S. W. and Park, K. P., "Durability of Co-P-B/Cu Catalyst for NaBH_4 Hydrolysis Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **20**(4), (2012).