Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 13, No. 7 pp. 3261-3266, 2012

http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2012.13.7.3261

$LiCoO_3$에 담지된 Pt, Ru 촉매에 의한 $NaBH_4$ 가수분해반응

안종관[1], 최승훈[2*], 이수철[3]
[1]중원대학교 자원순환공학과, [2]서남대학교 환경화학공학과, [3]세아엠앤에스

Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride on $LiCoO_3$ - Supported Pt, Ru Catalysts

Jong-Gwan Ahn[1], Seung-Hoon Choi[2*] and Su-Chol Lee[3]
[1]Dept. of Resource Recyling Eng., Joongwon University
[2]Dept. of Envrion. & Chem. Eng., Seonam University
[3]SeAH M&S Corp

요 약 수소발생 및 저장 물질로서 붕수소화나트륨($NaBH_4$)은 촉매 분해반응을 통하여 수소를 생성할 수 있는데, 이 프로타이드 화합물을 이용하여 가정용 또는 이동용 연료전지의 수소를 공급할 수 있어서, 이 화합물과 분해반응에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. 본 연구에서는 알칼리성 $NaBH_4$ 수용액을 귀금속이 담지된 금속산화물 촉매를 이용하여 가수분해반응을 일으키고, 그 분해반응 산물인 수소의 발생량을 측정하였다. 지지체로 사용한 금속산화물의 종류를 비교하고, 함침된 귀금속으로서 백금과 루테늄을 비교하였으며, 촉매사용량, $NaBH_4$ 용액의 농도 등의 영향을 고찰하고, 수소 발생 패턴을 조사하였다.

Abstract Sodium borohydride($NaBH_4$) known as the material of hydrogen generation and storage can produce the hydrogen via catalytic hydrolysis. This protide chemical could be used in the hydrogen supply system for residential and mobile fuel cells, and thus many researches and developments regarding to these chemicals and decomposition reactions have been implemented. We experimented the hydrolysis of $NaBH_4$ alkaline solution by metal oxide-supported PGM(platinum group metal) catalysts and measured the generation rate of hydrogen which is product of decomposition reaction. We compared oxides as catalyst supports, and the precious metals, Pt and Ru for the catalysts and studied the effects of amounts of catalyst added and $NaBH_4$ concentrations on the hydrogen generation rates and patterns.

Key Words : Sodium borohydride, Hydrogen generation, Catalysts, Hydrolysis, $LiCoO_3$-supported Pt,Ru

1. 서 론

화석연료의 고갈과 지구 온난화 문제 등으로 에너지 캐리어로서의 수소에 대한 연구는 2003년 미합중국 대통령의 연두 연설로 더욱 촉발되었다. 연료전지를 포함한 여러 수소 프로젝트 분야 중에서 수소의 생성, 저장 시스템의 개발목표(DOE target)를 설정하고 다양한 수소 저장 재료 및 시스템이 연구 개발되고 있다[1].

사용에 편리하고 경제적인 수소저장 기술의 개발은 수소에너지의 실용화를 위해 필수적이며, 수소저장시스템으로서 가장 이상적인 시스템은 안전하고 많은 양의 수소를 저장할 수 있어야 한다. 특히 대기 환경적 이점이 큰 수소자동차가 상용화되기 위해서는 저장용기가 가볍고, 크기가 작아야 하며, 비교적 값이 싸야 한다.

수소 압축기체, 액화수소, 흡착매의 저장 등 여러 가지 수소저장시스템의 수소저장능력은 비교되고 있는데, 미

본 논문은 부품・소재기술개발사업 연구과제로 수행되었음.(지식경제부)
*Corresponding Author : Seung-Hoon Choi
Tel: +82-063-620-0231 email: shchois@empal.com
접수일 12년 06월 01일 수정일 (1차 12년 06월 11일, 2차 12년 06월 21일) 게재확정일 12년 07월 12일

국 에너지부 (DOE)에서는 수소저장량이 6.5wt% (62 kgH_2/m^3) 에 이르면 기존 가솔린엔진과 비교하여도 경제성을 갖출 것으로 보고 이를 목표 수치로 제시하고 있다. 사실 자동차에 있어서는 기존 휘발유나 경유차량에서 볼 수 있듯이, 연료저장에 큰 비중을 두고 있지는 않았으며, 간단하고 쉽게 작동되면서 1회 연료 주입에 약 500km의 주행이 가능한 시스템을 요구하고 있다[1-3].

수소의 화학적 저장 방법에는 금속수소화물(metal hydride)과 본 연구 대상물질인 붕수소화나트륨($NaBH_4$)을 포함한 수소화 화합물(chemical hydride)이 있다. 널리 개발되고 있는 여러 수소화물들과 그들의 화학식 및 수소 함량(%)로서 표 1에 수록하였다[4].

[표 1] 프로타이드 화합물과 금속수소화물의 수소함량 비교
[Table 1] Comparison of protide compounds with metal hydrides on hydrogen content.

	Metal hydride (Protium)					Chemical hydride			
						Protide compound			
	AB_5H_6	AB_2H_4	ABH_2	A_2BH_4	AH_x	MBH_4	$M^{I}AlH_4$	MBH_4	$M^{II}AlH_4$
Typical hydride	$LaNi_5H_6$	$ZrMn_2H_{3.45}$	$TiFeH_{1.9}$	Mg_2NiH_4	MgH_2	$LiBH_4$ $NaBH_4$	$NaAlH_4$	$Mg(BH_4)_2$	$Mg(AlH_4)_2$
Hydrogen content (wt%)	1.4	1.7	1.8	3.6	7.6	18.4 10.6	7.4	15.1	10.2

프로타이드 화합물인 $NaBH_4$에 대해서 최근 연구 동향은 차량 탑재용 연료전지(PEMFC, DMFC, AFC 등)과 가정용 연료전지(RPG, residential power generation)을 위한 수소 발생장치로 개발하고자 하고 있고, 미 육군에서 군용 연료전지의 수소 저장장치로서 개발하고 있다. 또한 붕수소화물-공기 전지와 같이 직접 전기를 발생하는 장치도 미국 밀레니엄 셀사에서 개발하고 있다[5-7].

$NaBH_4$은 물속에서 다음 반응식 (1)과 같은 가수분해 반응을 일으켜 수소 기체를 발생시키며, 물의 양에 따라 다양한 형태의 부산물이 존재하게 되는데 가장 흔한 형태로 2수화물의 생성물($NaBO_2 \cdot 2H_2O$, 즉 $NaB(OH)_4$)이 생성된다.

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + NaBO_2 + 217kJ \quad (1)$$

$$NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow 4H_2 + NaB(OH)_4 \quad (2)$$

이 반응은 산성이나 중성 용액 조건에서는 자발적으로 일어나지만, 강 염기성 조건 (pH > 13) 에서는 매우 안정되어 촉매와 접촉했을 때만 반응이 진행되어, 수소 발생 속도를 조절할 수 있다. 또한 Table 1에 나타난 바와 같이 수소함량이 10.6% 정도로 에너지 저장 밀도가 높고, 반응물과 생성물이 비가연성이며, 대기 중에서 안정하고, 환경에 무해하고, 반응물의 재순환이 가능하며, 상온에서도 수소 발생이 가능한 점 등 수소 저장 방법으로서 많은 장점을 가지고 있다.

본 연구는 $NaBH_4$ 수용액을 귀금속이 담지된 금속산화물 촉매를 이용하여 분해반응을 일으키고, 그 분해반응 산물인 수소의 발생량을 측정하였다. 지지체로 사용한 금속산화물의 종류를 비교하고, 함침된 귀금속으로서 백금과 루테늄을 비교하였으며, 귀금속 담지량, 촉매사용량, $NaBH_4$ 용액의 농도 등의 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 붕수소화나트륨의 알칼리 용액 제조

$NaBH_4$ 수용액은 자발적으로 분해반응을 일으켜 수소를 발생하게 된다. 이 분해반응은 산성용액에서는 가히 폭발적으로 진행되며, 이는 산에 의한 균일촉매 분해반응이라고 할 수 있다. $NaBH_4$ 수용액을 수소발생용 원료로 사용되기 위해서는 필요한 경우에만 수소를 발생할 수 있도록 안정되어야 하며, 따라서 알카리용액에서 안정된 상태를 유지할 수 있다. 본 실험에서 제조된 여러 농도의 $NaBH_4$ 수용액의 제조조건 및 그 비중을 표 2에 수록하였다. 비중은 혼합용액의 비중계산법에 의하여 계산하였다.

[표 2] 알칼리성 붕수소화나트륨 용액의 비중
[Table 2] Specific gravities of alkaline sodium borohydride solutions.

$NaBH_4$ (%)	1			5			10		
NaOH(%)	1	5	10	1	5	10	1	5	10
H_2O(%)	98	94	89	94	90	85	89	85	80
sp. gr.	1.01	1.03	1.06	1.01	1.03	1.06	1.01	1.03	1.06

2.2 촉매의 제조

수소 발생 반응에 대한 활성금속으로 Pt, Ru, Co, Li을 선정하여, 분말형 촉매를 그림 1에 나타난 바와 같이 함침법(impregnation method)에 의하여 제조하였다. Co와 Li의 정해진 몰비가 되도록 금속전구체로 사용된 $Co(NO_3)_2$와 $LiNO_3$를 일정 무게를 칭량한 후, 증류수 200mL에 용해시킨 후, 감압플라스크가 달린 증발기에서 24시간 동안 증발, 건조시켰다.

Pt 촉매는 H_2PtCl_6 (Heesung-Engelhard Co.)용액을 사용하고, Ru 촉매의 경우에는 H_3RuCl_6를 사용하여 담지량이 3wt%가 되도록 하였고, 지지체로서의 TiO_2 및 Al_2O_3

산화물은 이미 제조된 파우더를 사용하였다. 분말로 제조된 다음 400℃에서 4시간 동안 환원분위기에서 소성하였다. 본 실험에서 제조, 사용한 촉매를 표 3에 수록하였다[8].

[표 3] 실험에 사용한 촉매들
[Table 3] Prepared catalysts for experiments.

Type	Component
PGM/ metal oxides composite	Pt / Li, Co - Al_2O_3 Ru / Li, Co - Al_2O_3 Pt / Li, Co - TiO_2 Ru / Li, Co - TiO_2
PGM/ metal oxides	Pt / $LiCoO_3$ Ru / $LiCoO_3$

촉매의 표면상태와 외형을 조사하기 위하여 전자현미경(SEM, scanning electron microscopy, HITACHI, S-3500N) 분석을 시행하였으며, 그 분석 사진을 그림 2에 수록하였다. 그림 2(a)에 나타난 바와 같이 지지체 TiO_2위에 Li과 Co의 복합산화물을 형성한 다음, 귀금속을 담지한 촉매는 입자 크기가 50nm 정도이며, $LiCoO_3$에 귀금속 Pt, Ru을 담지한 촉매(b, c)의 입자 크기는 평균 2㎛였음을 알 수 있었다.

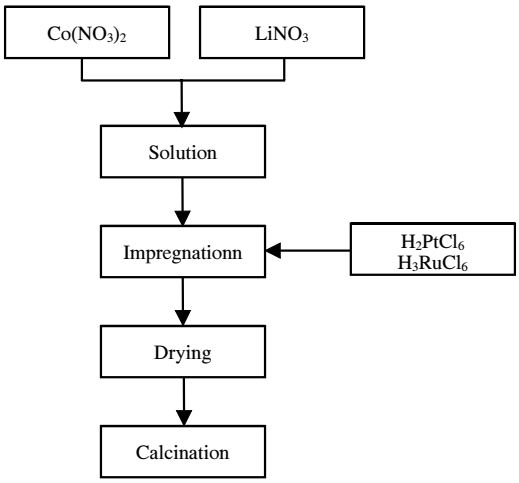
귀금속의 분산된 정도는 세 촉매 모두 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있었고, Pt/$LiCoO_3$와 Ru/$LiCoO_3$ 의 경우는 위에 귀금속이 잘 분산되어 좋은 촉매특성을 보일 것으로 예상되었다.

2.3 수소발생 실험

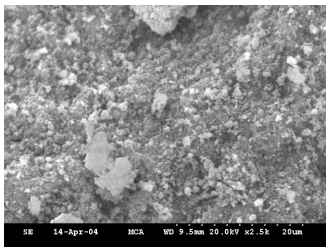
상온의 온도, 압력 하에서 수소 발생 실험은 삼각플라스크를 반응기로 하여 플라스크 윗부분을 실리콘 재질의 마개로 막은 후, bubble flow meter (Gilibrator사, standard flow kit)를 사용하여 일정시간 간격별로 수소의 발생량을 측정하였다.

용액의 온도를 변화시킨 다음 일정하게 유지한 상태에서 수소 발생량을 측정할 경우는 항온조에 삼각플라스크를 위치시켜 반응실험을 수행하였으며, 이 경우 압력센서를 설치하여 반응기내 내부의 압력도 측정할 수 있었다.

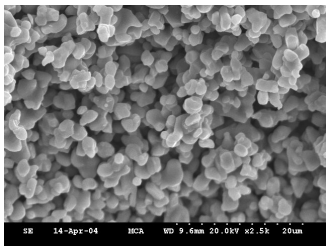
NaOH를 가하여 $NaBH_4$ 용액을 안정화시켰는데, NaOH의 농도는 1wt% (0.033M)였다. $NaBH_4$은 주로 1 wt%로서 용액을 100mL 또는 1,000mL를 미리 제조한 후, 25mL 씩 분취하여 플라스크에 넣고 그런 다음 일정량의 촉매를 넣어 수소 발생량을 측정하였다. 수소발생속도에 영향을 주는 인자로`는 지지체 및 활성금속의 종류, 촉매 사용량, $NaBH_4$ 농도 등이며 이 인자들을 실험 변수로 삼아 각각 수소발생속도를 측정하였다.



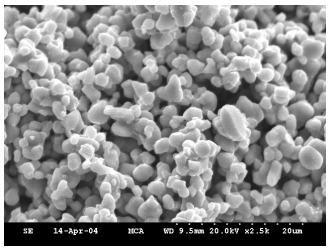
[그림 1] 촉매 제조공정.
[Fig. 1] Preparation of catalysts.



(a)



(b)



(c)

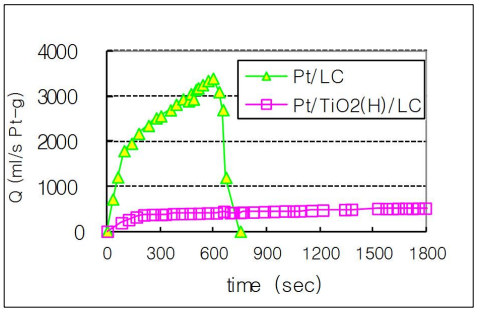
[그림 2] SEM 분석 사진 (a) Pt/Li,Co/TiO_2, (b) Pt/$LiCoO_3$, and (c) Ru/$LiCoO_3$ powder.
[Fig. 2] SEM images of (a) Pt/Li,Co/TiO_2, (b) Pt/$LiCoO_3$, and (c) Ru/$LiCoO_3$ powder.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Pt 귀금속 담지 지지체 변화

$LiCoO_3$ 금속산화물에 담지할 귀금속 외에 다른 산화물을 첨가하는 것은 촉매의 제조단가를 낮추기 위해서, 또는 특정 반응의 도움을 돕기 위한 조촉매(promotor) 역할로서 사용하는 경우이다. 본 실험에서는 Pt/$LiCoO_3$ 분말촉매와 널리 사용되는 지지체인 Al_2O_3, TiO_2((Ishihara Co.)를 추가하여 제조한 촉매를 비교하여 그 결과를 그림 3, 4에 나타내었다.

$NaBH_4$ 분해반응에 있어서 산소의 원활한 공급 차원에서 TiO_2의 활성점 위에서 반응이 잘 이루어지를 고찰함으로서, 분해반응의 속도 결정단계(rate-determining step)를 판단하고자 하였고, 그 결과 Pt/$LiCoO_3$ 분말형 촉매보다 월등히 분해속도가 저하되었고 그 형태는 지속적인 수소 발생속도로 분해되고 있음을 알 수 있었다. Kojima[9]의 Pt//$LiCoO_3$ 촉매하 수소 발생속도는 555.5mL/s · Pt-g과 비교해 볼 때 높은 수준임을 알 수 있었다.



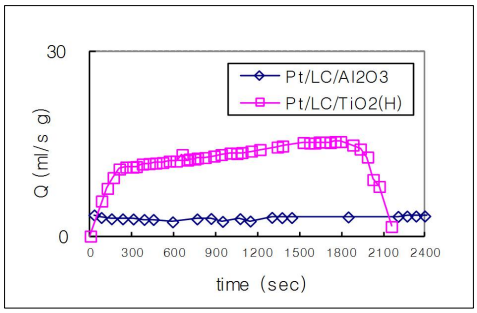
[그림 3] Pt-$LiCoO_3$ 촉매와 TiO_2가 첨가된 Pt-$LiCoO_3$ 촉매의 수소발생속도.

[Fig. 3] Hydrogen generation rates of Pt/$LiCoO_3$ catalyst and Pt/TiO_2-$LiCoO_3$ catalyst

Pt/TiO_2/$LiCoO_3$가 Pt/$LiCoO_3$에 비하여 수소발생량이 1/6정도였고, 산점이 많이 발달된 지지체 Al_2O_3를 사용한 결과, TiO_2지지체보다도 더 낮은 것으로 나타났다.

3.2 Pt-$LiCoO_3$의 촉매 첨가량비교 실험

촉매 양에 비례하여 반응 속도가 증가하는 경우는 0차 반응에 해당된다. Pt/$LiCoO_3$ 촉매의 양을 0.0116g, 0.0197g으로 변화시키면서 상온에서의 수소발생량을 측정한 결과, 촉매량이 많은 경우가 수소발생량이 증가하였고, 그 값은 그림 5에 나타난 바와 같이 최대 118 mL/s cat-g 이였으며, 이를 담지된 Pt 중량기준으로 하였을 때는 3,800 mL/s Pt-g이였다.

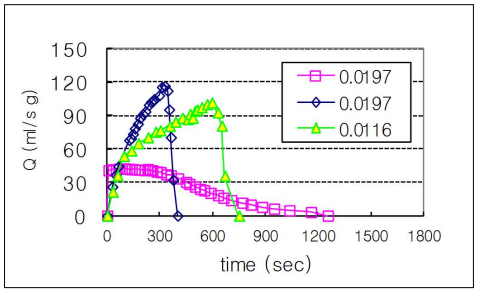


[그림 4] 금속산화물 지지체 변화에 따른 수소발생속도 (사용귀금속은 백금).

[Fig. 4] Hydrogen generation rate with variation of metal oxide supports. (Precious metal used is Pt).

한정된 부피(25mL)의 $NaBH_4$ 용액이 분해 완료되는 시간은 분해속도가 빠를 경우, 단축되는 것으로 나타났으며, 따라서 촉매량이 적은 0.0116의 경우는 0.0197g의 경우보다 약 300초 이상 종료시간이 늦어졌음을 알 수 있었다.

한편 0.0197g의 Pt/$LiCoO_3$ 촉매로서 분해반응을 시킨 후, 다시 $NaBH_4$ 용액을 25mL을 가하여 다시 분해반응을 시킨 결과를 그림에 포함시켰는데, 그 형태는 맨 처음 분해반응 시키는 형태와는 다르게 나타남을 알 수 있었다. 이는 Pt/$LiCoO_3$ 촉매로서 $NaBH_4$ 수용액을 연속적 공정에 분해시킬 경우에 결과로 활용될 수 있다.



[그림 5] 촉매 사용량에 따른 수소발생속도.

[Fig. 5] Hydrogen generation rate with variation of amount of catalyst.

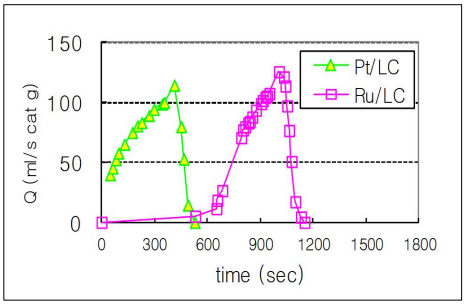
3.3 귀금속 종류의 영향

$LiCoO_3$에 담지한 귀금속의 종류를 Pt와 Ru으로 변화시키면서 수소 발생 속도를 측정한 결과를 그림 6에 나타내었다. 촉매량은 Pt 촉매와 Ru 촉매가 각각 0.0116g, 0.0178g을 사용하였으며, 두 촉매 모두 비슷한 수소발생속도를 나타내었다. 하지만 Ru 촉매의 경우는 반응이 늦

게 진행되어 600초 이후에 수소가 발생하는 반응 도입단계(induction period)가 있는 것으로 나타났다.

Ru이 함침된 촉매는 2~3회 이상 사용하여 $NaBH_4$ 분해반응을 시켰을 경우, Pt 촉매와는 다르게 같은 수준의 수소발생량을 보여주었는데, 이는 $NaBH_4$ 용액의 분해반응후 생성되는 강알칼리 용액에 영향이 없음을 알 수 있었다.

따라서 $NaBH_4$ 수용액으로부터 수소를 발생시키는 반응의 촉매로서 Ru 함침된 촉매가 효율과 촉매성능의 지속성, 제어의 용이성 등으로 고효율 촉매 사용이 요구되는 휴대용 수소발생장치의 촉매로 가장 적합할 것으로 사료된다.



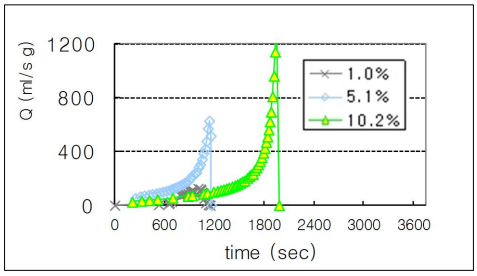
[그림 6] 담지한 귀금속 Pt와 Ru의 수소 발생속도 차이.
[Fig. 6] Difference on hydrogen generation rate with variation of noble metal loaded. (Pt versus Ru).

3.4 용액의 농도 변화 영향

수소발생 반응기에 사용하기에 적합한 용액의 농도를 조사하기 위해 $NaBH_4$ 농도를 1, 5, 10wt%로 변화시키면서 수소발생량을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 이 때 NaOH 농도는 1 %, 촉매량은 0.022 g이였고, 반응기의 온도는 상온으로 하였다.

$NaBH_4$ 농도가 증가함에 따라 분해반응이 시작되는 반응개시 시기가 빠르게 나타났으며, 수소의 발생속도 또한 급격히 증가하였다. 이는 용액 농도가 증가함에 따라 반응물의 양이 많아지면서 촉매와 접촉이 충분하여, 급속히 반응되겠지만, 식 (1)에 나타난 바와 같이 $NaBH_4$의 가수분해반응이 발열반응으로서, 반응이 진행됨에 따라 온도가 증가하게 되어 반응이 가속되는 것으로 판단된다.

따라서 항온조에서 반응온도를 일정히 유지하며 반응실험을 추가적으로 수행해야 할 것이며, 온도를 변화시키면서 수소 발생속도를 측정하여 가장 좋은 수소발생 조건을 찾아야 할 것이다.



[그림 7] 수소 발생속도에 미치는 붕수소화나트륨의 농도의 영향.
[Fig. 7] Effects of concentration of NaBH4 solution on hydrogen generation.

4. 결론

수소의 생성 및 저장기술로서, $NaBH_4$ 가수분해반응에 있어서 귀금속이 담지된 금속산화물촉매를 사용한 수소생성반응에 대해서 연구하였다.

$NaBH_4$ 용액을 알칼리 용액으로 안정시켜 분해반응이 일어나지 않도록 한 상태에서, 촉매와 접촉하였을 때부터 수소발생이 일어나도록 한 반응계이며, 촉매의 종류, 지지체의 사용, 촉매 양, 담지 귀금속의 종류 및 $NaBH_4$ 용액 농도의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $NaBH_4$ 용액의 가수분해 반응 촉매로는 널리 알려진 $CoCl_2$, CoB, NiB 촉매보다 촉매성능과 반응제어의 용이성 차원에서 $LiCoO_3$위에 귀금속을 담지한 촉매가 우수함을 알 수 있었다.
2. Pt/$LiCoO_3$ 촉매에서 복합물 지지체로서 TiO_2, Al_2O_3의 가능성을 실험하였지만 두 산화물 모두 Pt/$LiCoO_3$촉매에 비하여 평균 1/6정도로 수소발생속도가 낮은 것으로 나타났다.
3. Pt/$LiCoO_3$ 촉매의 양을 변화시키면서 상온에서의 수소발생량을 측정한 결과, 촉매량이 많은 경우가 수소발생량이 증가하였고, 그 값은 최대 118 mL/s cat-g 이였으며, Pt 기준으로 하였을 때는 3,800 mL/s Pt-g이였다.
4. $LiCoO_3$에 담지한 귀금속을 Pt와 Ru로 변화시켜 수소 발생속도를 측정한 결과, 두 촉매 모두 비슷한 형태를 나타내지만 Ru 촉매의 경우는 반응이 늦게 진행되어 600초 이후에 수소가 발생하는 반응 도입단계(induction period)가 있었으며, 촉매 성능의 재현성면에서도 Ru 촉매가 일정한 것으로 나타났다.

Reference

[1] www.hydrogen.energy.gov, "Hydrogen & Our Energy Future", Department of Energy, Hydrogen Program, 2007.

[2] S. S. Mao, et al., "Selected nanotechnologies for renewable energy applications", Int. J. Energy Res., 31, pp. 619–36, 2007.

[3] J. Y. Lee, et al., "Sodium borohydride in the generation of hydrogen", Prospectives of Industrial Chemistry, 9(4), pp. 1-6, 2006.

[4] Z.P. Li, et al., "Protide compounds in hydrogen storage systems", Journal of Alloys and Compounds, Volumes 356–357, pp. 469-474, 2003.

[5] D. Hua, et al., "Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst", International Journal of Hydrogen Energy, 28 pp. 1095-1100, 2003.

[6] Mehmet Zahmakıran, et al., "Water dispersible acetate stabilized ruthenium(0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 258, pp. 95-103, 2006.

[7] S.C Amendola, et al., "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst", International Journal of Hydrogen Engergy, 25 pp. 969-975, 2000.

[8] S. C. Lee, Master Dissertation, "A study on Catalytic Reaction of $NaBH_4$ in Alkaline Solution for a Hydrogen Storage Materials", Seonam University, Namwon, Aug., 2005.

[9] Y. Kojima, et. al.m "Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride", Internationa Journal of Hydrogen Energy, 29, pp. 1213-1217, 2004.

안 종 관(Jong-Gwan Ahn) **[정회원]**

- 1992년 8월 : 고려대학교 일반대학원 금속공학과 (공학석사)
- 1996년 8월 : 고려대학교 일반대학원 금속공학과 (공학박사)
- 2008년 1월 ~ 2011년 2월 : 한국지질자원연구원 책임연구원
- 2011년 3월 ~ 현재 : 중원대학교 자원순환환경공학과 부교수

<관심분야>
자원순환, 금속제련, 환경

최 승 훈(Seung-Hoon, Choi) **[정회원]**

- 1987년 2월 : 고려대학교 일반대학원 화학공학과 (공학석사)
- 1995년 8월 : 고려대학교 일반대학원 화학공학과 (공학박사)
- 2007년 3월 ~ 2008년 2월 : 한국원자력연구원 위촉연구원
- 1997년 3월 ~ 현재 : 서남대학교 환경화학공학과 교수

<관심분야>
환경, 에너지, 화학공학

이 수 철(Su-Chol, Lee) **[정회원]**

- 2005년 8월 : 서남대학교 교육대학원 화학공학과 (교육학 석사)
- 2006년 12월 ~ 2008년 11월 : 한국원자력연구원 석사후연수
- 2010년 10월 ~ 현재 : 세아엠앤에스 연구개발실

<관심분야>
환경, 에너지, 금속