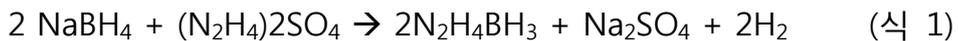


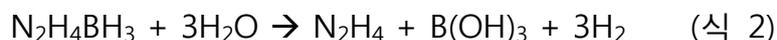
화학적 수소저장 관련 최신 연구동향 (IV)

- Hydrazine Borane -

이전에 대표적인 화학적 수소저장물질인 ammonia borane (AB) 기반의 탈수소화반응 및 이 화합물을 이용한 수소연료전지 파워팩의 응용에 대하여 소개한 바 있다. 상기 AB 물질 이외에도 boron 및 nitrogen을 함유하는 다양한 화합물이 잠재적 수소저장물질로서 연구되고 있는데, 하나의 예로는 히드라진 보란 (hydrazine borane, $N_2H_4BH_3$)이 있으며, AB을 이용한 탈수소화반응 시 발생할 수 있는 NH_3 의 생성을 막을 수 있는 장점으로 인해 관심을 받은 바 있다.



이 화합물은 1960년대에 발견되었으며, 무색의 결정성 고체이다 [1-2]. 히드라진 보란은 AB 합성법과 마찬가지로 BH_3 및 히드라진 moiety를 함유하고 있는 선구물질로부터 합성 가능하다 (식 1). AB를 이용한 수소방출과 마찬가지로, 히드라진 보란 화합물의 탈수소화 반응은 가수분해 및 열분해 방법에 의해 가능하다. 먼저 가수분해에 의한 히드라진 보란의 탈수소화반응은, 식 2에 나타나 있듯이, 3 당량의 수소를 방출함과 동시에 히드라진 보란으로부터 탈착된 히드라진을 수용액상에 분산시킨다. 더불어, 히드라진 보란은 물에 용해될 수 있으며 (약 6 g 히드라진 보란/100 g 물, 25 °C), 이러한 히드라진 보란 수용액은 AB 수용액과 유사하게 촉매가 없을 경우 안정하다. 그러나, 이 화합물은 Rh, Ru, Pt, 및 Ni과 같은 금속이 존재할 경우 가수분해 반응을 통해 수소를 방출할 수 있다. 이렇게 가수분해를 통해 방출된 3 당량의 수소는 재료기준 약 6.0 wt%의 수소저장용량에 해당하며, 기존에 보고된 $NaBH_4$ 가수분해 반응 (재료기준, 7.3 wt%)보다 낮다. 그러나, 가수분해 과정을 통해 히드라진 보란으로부터 탈착된 히드라진은 특정 촉매에 의해 추가적으로 수소를 방출할 수 있다. 이러한 이유로 히드라진 보란에 함유된 수소를 완전히 추출할 수 있는 촉매에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다.



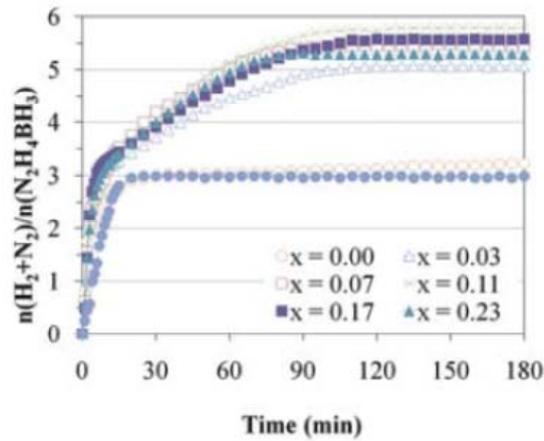
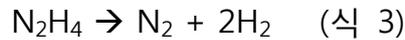


그림 1. Ni_{1-x}Pt_x 나노촉매를 이용한 히드라진 보란의 시간에 따른 탈수소화반응 (50 °C, [3]).



최근 프랑스 몽펠리에 대학의 Umit Demirci 교수와 일본 AIST Qiang Xu 교수는 Ni-Pt 기반의 bimetallic catalyst를 사용하여 히드라진 보란의 탈수소화반응을 보고하였다 [3]. 그림 1에 나타나 있듯이 Pt의 양에 따라 탈수소화반응의 활성이 달라짐을 발견하였는데, 저자들은 소량의 백금이 함유된 니켈 촉매의 경우 강한 니켈-백금 상호작용을 통해 1차 탈수소화반응 후 방출된 히드라진을 분해하여 (식 3) 추가적으로 수소를 생산할 수 있다고 주장하였다. 순수한 니켈 촉매와 비교하여, 백금량이 약 0.11 몰 퍼센트 첨가되었을 때 가장 높은 활성을 나타내었으며, 백금량을 0.11 몰 퍼센트 이상 첨가하였을 때는 활성이 저하되는 현상이 관찰되었다 (그림 2).

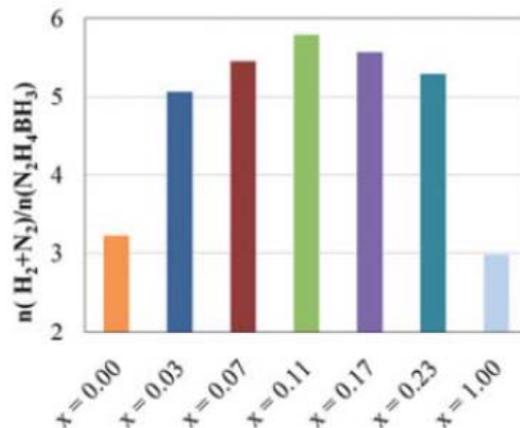


그림 2. 백금량에 따른 Ni_{1-x}Pt_x 나노촉매의 반응성 비교 [3].

그림 1의 속도 프로파일은 두개의 다른 수소방출 현상을 보여주는데, 첫번째 탈수소화반응에 의한 3 당량의 수소방출은 빠른 속도로 진행되며 (10분 이내 종결), 두번째 탈수소화반응의 경우 히드라진 분해반응이 주로 관여하며 첫번째 반응에 비해 느린 속도로 수소를 생산한다. 상기 Ni-Pt bimetallic catalyst의 우수한 성능은 촉매의 기하학적 혹은 전자기적 효과에 기인한다. 상술한 촉매를 사용한 히드라진 보란은 재료기준 약 9.7%의 수소저장용량을 가짐이 확인되었다.

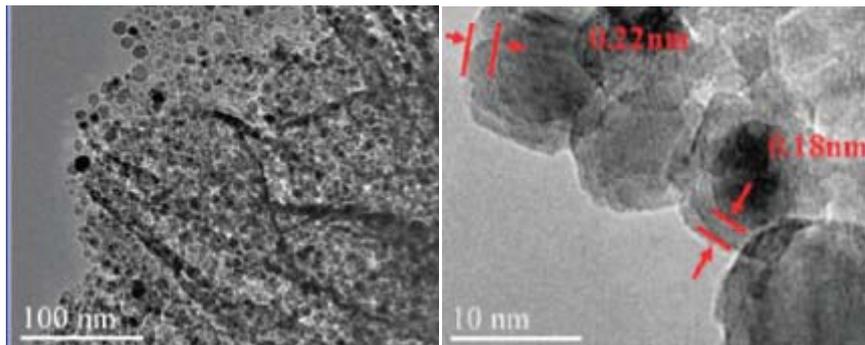


그림 3. Ni@(RhNi-alloy) 나노촉매의 TEM 이미지 [4].

이와 더불어, 최근에 중국의 Wei 박사 연구팀은 코어-셸 구조를 가지는 Ni@(RhNi-alloy) 나노촉매를 합성하고 이를 히드라진 보란의 분해반응에 적용하였다 [4]. 합성된 Ni@(RhNi-alloy) 나노촉매는 수소 분위기 하 450 °C 4시간 동안 열처리 후 TEM을 이용해 분석하였는데, 촉매금속의 뭉침현상 (aggregation)이 발견되지 않았으며, 약 6 nm의 코어와 약 12 nm 두께의 셸을 가지는 코어-셸 구조를 보였다 (그림 3). 이와 더불어, STEM 및 EDS 분석을 통해 Ni이 코어에 위치하며 Rh 금속은 주로 셸에 위치해 있음을 추가적으로 확인하였다 (그림 4). 이와 병행하여 XRD 분석을 통해 촉매에 사용한 Ni 및 Rh 금속이 NiRh 합금 형태로 존재함을 확인하였다.

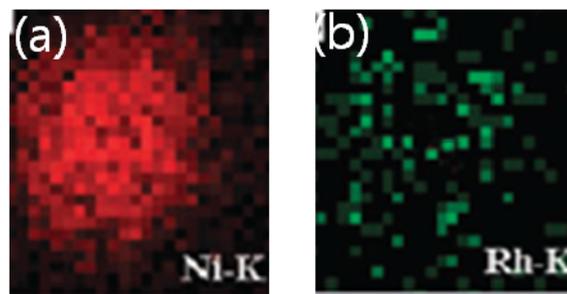


그림 4. Ni@(RhNi-alloy) 나노촉매의 HAADF-STEM 이미지 [4]: (a) EDS mapping for Ni 및 (b) EDS mapping for Rh.

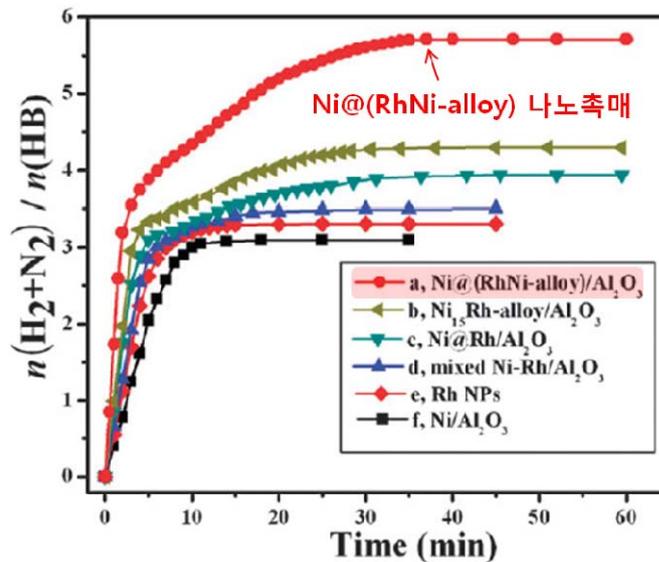


그림 5. 다양한 촉매를 이용한 히드라진 보란 (HB)의 탈수소화반응 결과 [4].

Wei 박사 연구팀은, 상기 실험결과를 바탕으로, 다양한 나노촉매를 이용한 히드라진 보란의 탈수소화반응을 수행하였다 (그림 5). Ni@(RhNi-alloy) 나노촉매는 순수한 Ni 촉매 및 순수한 Rh 촉매에 비해 월등히 우수한 활성을 나타내었을 뿐만 아니라, Ni-Rh 코어-셸 촉매 및 Ni₁₅Rh 합금 촉매와 비교해도 우수한 활성을 보였다. 이와 더불어, 개발된 Ni@(RhNi-alloy) 나노촉매는 5번의 연속적인 탈수소화반응 실험을 통해 재사용 가능성을 보여주었다.

지금까지 AB 물질을 대체할 수 있는 잠재적 수소저장물질인 히드라진 보란의 수소방출특성 및 탈수소화반응을 가능케 하는 다양한 나노촉매를 살펴보았다. 상술한 히드라진 보란은 향후 효율적 재생공정이 개발과 더불어 연료전지와 연계된 다양한 응용이 기대된다.

참고문헌

- [1] Goubeau J, Ricker E. *Zeitschrift für Anorganische und Allegemeine Chemie* **1961**, *310*, 123-142.
- [2] Mebs S, Grabowsky S, Förster D, Kickbusch R, Hartl M, Daemen LL, Morgenroth W, Luger P, Paulus B, Lentz D. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10185-10196.
- [3] Hannauer J, Akdim O, Demirci U B, Geantet C, Herrmann J-M, Miele P, Xu Q. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 3355-3358.

[4] Li C, Dou Y, Liu J, Chen Y, He S, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 9992-9994.