

화학적 수소저장 관련 최신 연구동향 (V)

- Ammonia -

앞서 소개한 보론 기반의 화학적 수소저장물질 이외에도 질소 및 탄소 기반의 다양한 화학적 수소저장 물질의 탐색이 이루어져 왔다. 특히, 인류가 사용하고 있는 hydrocarbon 기반의 에너지 저장 및 운송을 대체할 수 있는 저탄소 기반 연료가 관심의 대상이 되어왔는데, 이러한 잠재적 저탄소 연료들 중, 질소 기반의 NH_3 화합물은 합성법이 잘 확립되어 있을 뿐만 아니라, 액화 및 운송이 상대적으로 쉽고, 분해 시 질소와 수소만을 방출할 수 있어 이 화합물의 화학적 수소저장물질로의 가능성이 최근 재조명 되고 있다. 이러한 NH_3 화합물은 높은 수소저장용량 (재료기준, > 17 wt%)을 가지며, 수소생산 과정 중 이산화탄소를 배출하지 않은 장점을 보유하고 있다. 비록 NH_3 가 가지는 독성으로 인해 기체 혹은 액체 상태의 NH_3 저장을 통한 운송 및 이의 분해를 통한 연료전지에의 적용은 다소 어렵다 할지라도, $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ 와 같은 고체 화합물 기반의 NH_3 저장을 통한 다양한 연료전지 전원예의 응용이 가능하리라 기대된다 [1].

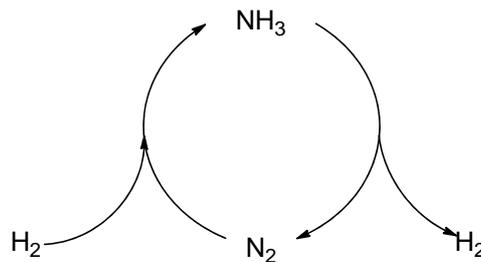


그림 1. NH_3 기반 수소저장 사이클.

이러한 NH_3 는 탈수소화반응 후 수소를 생산할 수 있으며, 이 과정을 통해 생성된 질소는 수소화 반응을 통해 NH_3 로 재생이 가능하다 (그림 1). 질소의 수소화 반응을 통한 NH_3 합성의 경우, Haber-Bosch 반응을 통한 생산공정이 사용되고 있다. 이와 더불어, 생산된 NH_3 의 저장 및 운송 기술 역시 잘 개발되어 있는데 [2], 예로 NH_3 는 트럭, 기차, 배, 및 파이프 라인 등을 이용해 운송할 수

있으며, 저장의 경우 cryo-vessels에 의한 대용량 저장을 비롯하여 가압 조건하 소규모 저장 역시 가능하다. 그러므로, NH₃을 이용한 수소저장 사이클을 완성하기 위해서는 NH₃ 분해반응을 위한 촉매의 개발이 반드시 이루어져야 하며, 이러한 이유로 인해 많은 연구가 NH₃의 탈수소화반응을 위한 저가, 고효율 촉매 개발에 집중되어 왔다.

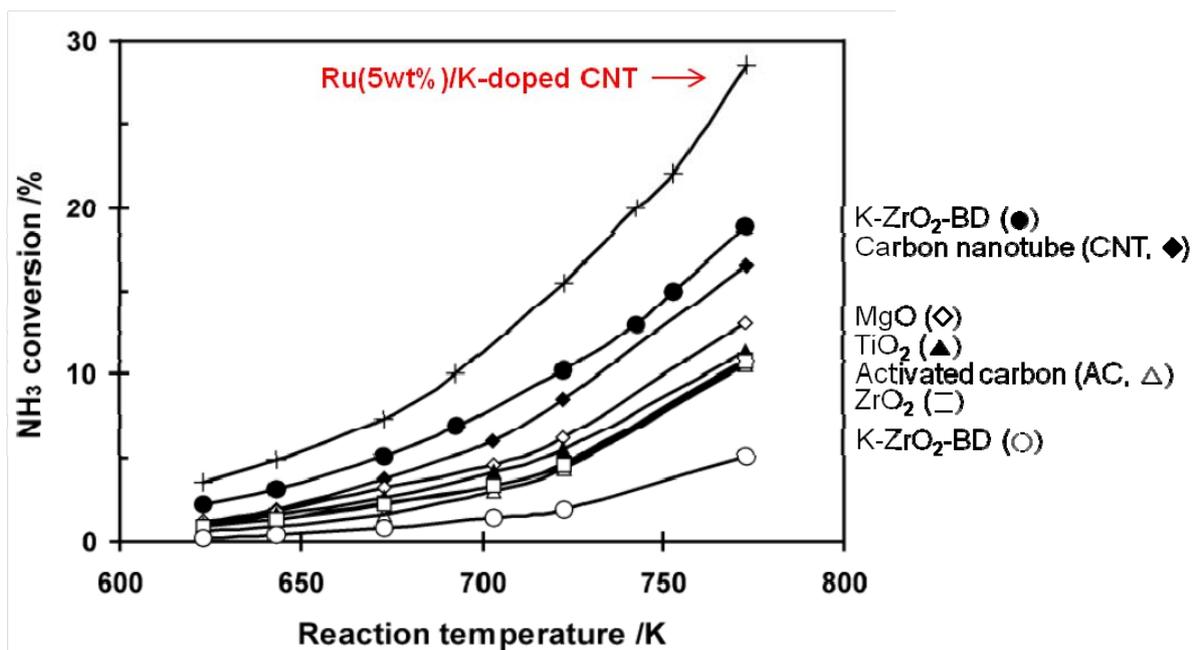


그림 2. Ru 기반 촉매의 지지체에 따른 NH₃ 분해반응의 반응성 [3].

상술한 NH₃의 탈수소화반응을 촉진시키기 위한 방안으로 다양한 전이금속 기반의 불균일계 촉매가 사용되어 왔다. 이들 중, Ru 기반 촉매가 NH₃ 분해반응에 좋은 활성을 보이는 것으로 보고 되었으며, 사용한 지지체 (support)의 종류에 따라 분해반응의 활성을 조절할 수 있음이 밝혀졌다. 예로, potassium이 도핑된 carbon nanotube (K-doped CNTs) 및 MgO에 고정된 Ru 촉매는 우수한 활성을 보였으며, 전자의 경우 500 °C에서 약 30 kg NH₃ Kg_{cat}⁻¹h⁻¹의 생산량이 보고된 바 있다 (그림 2) [1,3]. Ru 금속을 고정하기 위한 기타 탄소를 기반으로 하는 지지체의 경우, NH₃ 분해 시 생성된 수소와 탄소 지지체간 반응에 의한 메탄화 (C + 2H₂ → CH₄)를 통해 촉매의 활성이 저하되는 문제를 보인 바 있다. 이러한 이유로 NH₃의 탈수소화반응을 촉진하기 위한 촉매 개발 시 지지체의 선택은 중요하다. 이러한 탈수소화반응의 활성에 영향을 미치는 지지체의 종류와 더불어, Ru 금속의 크기, 온도, 반응물의 압력 등과 같은 다양한 요인이 수소생산 반응의 속도와 관련이 있음이 보고되었는데, 흥미롭게도 최근

Xu 등은 Ru 클러스터의 크기가 NH₃ 분해 반응의 활성과 연관 있음을 보였다 [4]. 이 연구팀은 Ru 금속의 평균 크기가 약 2.2 nm 인 경우 가장 높은 활성을 가짐을 발견하였으며, 이 크기보다 크거나 작은 경우 반응 속도가 낮아짐을 관찰하였다.

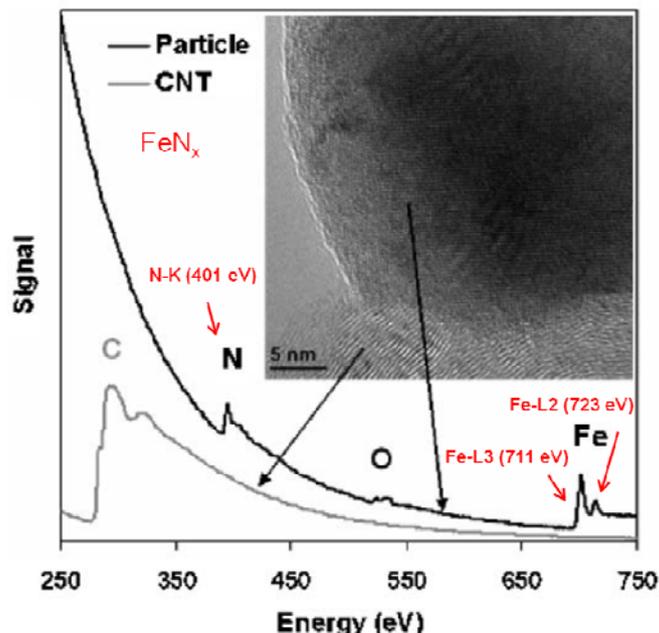


그림 3. NH₃ 탈수소화반응 후 남은 Fe/CNT 촉매의 HRTEM 및 EELS 스펙트럼 [5].

상술한 Ru 기반 촉매의 NH₃ 탈수소화반응에 대한 높은 활성에도 불구하고, Ru 금속의 높은 가격으로 인해 저가 금속을 활성점으로 하는 다양한 촉매가 연구되어 왔다 [1]. 첫 번째 예로는 Ru 금속과 동일한 그룹에 있는 Fe 금속을 이용한 촉매이다. 그러나, Fe 기반 촉매는 Ru 기반 촉매에 비해 현저히 낮은 활성을 보이는 것으로 보고되었다. 이러한 낮은 활성의 가능한 원인 중 하나로는 원하는 NH₃ 분해 반응 시 발생할 수 있는 iron nitride의 형성이다. 즉, Fe 금속은 500 °C 이상의 높은 온도에서 NH₃과 반응하여 nitridation 될 수 있는데, 이러한 iron nitride 화학종의 생성이 원하는 탈수소화반응의 활성을 다소 저하시킬 수 있다. Ru 기반 촉매와 마찬가지로 carbon nanotube (CNT) 지지체에 고정된 Fe 기반 촉매를 사용한 NH₃ 탈수소화반응의 연구결과가 최근 보고되었는데, 독일 연구팀에서는 상용 CNT 지지체에 고정된 residual Fe 나노촉매가 해당 반응에 활성이 있음을 보여주었다 [5]. 이 경우 electron energy loss spectroscopy (EELS) 및 microscopy를 이용하여, 상술한 바와 같은, iron

nitride 종이 반응 후 생성되었음을 확인하였으며 (그림 3), 이렇게 생성된 화학종이 탈수소화반응의 주요 활성점임을 주장하였다.

두번째 저가 촉매로는 Ni 기반 촉매이다. 니켈 금속은 Ru에 비해 가격이 월등히 낮을 뿐만 아니라 Fe에 비해 높은 활성을 보인 바 있다. Ni 금속을 이용한 촉매의 경우에도 CNT를 지지체로 활용한 촉매가 보고되었는데, Ru(5wt%)/CNT 촉매의 경우 500 °C에서 약 19 kg NH₃ Kg_{cat}⁻¹h⁻¹의 NH₃ 생성속도를 보이는 반면, Ni(5wt%)/CNT 촉매의 경우 약 2 kg NH₃ Kg_{cat}⁻¹h⁻¹의 속도를 보임이 비교된 바 있다 [1]. 그러나, CNT가 아닌 SiO₂/Al₂O₃를 지지체로 사용하고 Ni의 양을 65%로 증가하였을 경우, NH₃ 생성 속도가 약 4.6 kg NH₃ Kg_{cat}⁻¹h⁻¹로 향상될 수 있음이 보고되었다 [1,6]. 이와 더불어, 메조기공을 가지는 니켈 촉매 등이 보고된 바 있다.

상술한 Ru, Fe, 및 Ni 기반 촉매 이외에도 전이금속 기반 metal carbide 및 metal nitride 촉매 역시 보고되어 있으며, Co 기반 촉매, Zr 기반 촉매, Cr₂O₃ 기반 촉매, Mn 기반 촉매 등이 보고된 바 있다. 이들 촉매들과 관련된 추가적 내용은 최근 review 논문에 기술되어 있다 [1].

언급한 NH₃ 분해반응에 대한 효율적 촉매의 개발은 NH₃를 이용한 가역적 수소저장 시스템의 개발을 위해 반드시 필요하다. 기술한 바와 같이 현재까지 NH₃ 탈수소화반응에 가장 활성이 좋은 금속 중 하나는 Ru 금속으로 보고되어 있으나, 이 금속이 가지는 높은 가격은 관련 연구방향을 다양한 저가 전이금속 기반 촉매의 탐색으로 이끌어왔다. 상기 목표를 성공적으로 성취하기 위한 과학자들의 다각적이며 지속적 노력은 가까운 미래에 NH₃ 기반 가역적 수소저장 사이클의 완성을 가져다 줄 것으로 기대되며, 이와 더불어 향후 다양한 연료전지 응용을 위한 NH₃ 기반 수소저장시스템의 개발에 크게 기여할 것이라 사료된다.

참고문헌

[1] Schüth, F.; Palkovits, R.; Schlögl, R.; Su, D. S. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6278-6289.

[2] M. Appl, Ammonia, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, on-line edition, **2006**.

[3] Yin, S.-F.; Zhang, Q.-H.; Xu, B.-Q.; Zhu, W.-X.; Ng, C.-F.; Au, C.-T. *J. Catal.* **2004**, *224*, 384-396.

- [4] Zheng, W.; Zhang, J.; Xu, H.; Li, W. *Catal. Lett.* **2007**, *119*, 311-319.
- [5] Zhang, J.; Comotti, M.; Schüth, F.; Schlögl, R.; Su, D. S. *Chem. Comm.* **2007**, 1916-1918.
- [6] Choudhary, T.V.; Sivadinarayana, C.; Goodman, D.W. *Catal. Lett.* **2001**, *72*, 197-201.