

화학적 수소저장 관련 최신 연구동향 (VII)

- Formic Acid (2) -

상술한 연구동향을 통해 균일계 촉매 혹은 균일계 전구물질을 이용한 개미산 기반 수소저장 시스템에 대해 소개한 바 있다 (화학적 수소저장 관련 최신 연구동향-개미산 1편 참조). 이번 연구동향에서는 최근에 보고된 Pd [1], Au [2], 및 Pd 기반의 합금촉매 (alloy) 혹은 코어-셸 (core-shell) 타입의 불균일계 촉매 [3]을 이용한 개미산 탈수소화반응에 대해 소개하고자 한다.

먼저 Pd 금속을 이용한 개미산 분해반응의 경우, 최근 아이랜드 연구팀은 K (potassium)이 도핑된 Pd/C 촉매를 이용하여 개미산 분해 속도를 향상시킬 수 있음을 보고한 바 있다. 합성된 Pd 촉매는 3.2-3.7 nm 정도의 크기를 가지며 K_2CO_3 화합물을 사용하여 K 원소를 도핑하였다. 이렇게 K 원소의 도핑량에 따른 Pd/C 촉매의, 온도에 따른 개미산 전환율은 그림 1에 나타나 있다 [1]. 사용한 온도 범위에서 K 도핑량이 증가함에 따라 전환율이 증가하였으며, 10 wt% 이상의 K가 도핑된 촉매들간의 활성차는 크지 않은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 K 도핑에 대한 최적량이 약 10 wt%임을 의미한다.

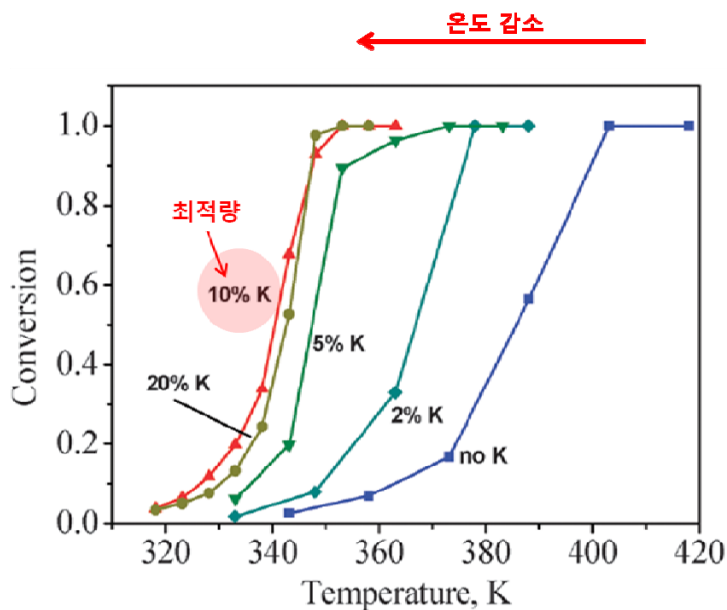


그림 1. K-doped Pd/C 촉매에 의한 온도에 따른 개미산 전환율 [1].

상기 Pd 기반 촉매 이외에 상대적으로 불활성이라고 알려진 Au을 기반으로 하는 촉매가 개미산 탈수소화반응에 좋은 촉매임이 보고되었다. 중국 Fudan University의 Cao 박사 연구팀은 80 °C에서 Au/ZrO₂ 촉매가 산성 분위기 하 개미산 분해반응에 대해 550 h⁻¹의 turnover frequency (TOF)를 가지는 높은 반응성과 선택성을 보인 반면, 동일한 촉매를 40 °C에서 사용하였을 경우 매우 느린 속도로 개미산이 분해됨을 관찰하였다 [2]. 이 연구팀은 낮은 온도에서의 낮은 반응성을 향상시키기 위한 전략으로 다양한 무기 염기물 (inorganic base)를 사용하였는데, 특히 HCO₂Na 염기물을 사용하고 HCO₂H/HCO₂Na의 비율을 7:3로 조절하였을 경우, 40 °C에서 74 h⁻¹의 TOF를 보이며 탈수소화반응의 속도가 크게 향상됨을 발견하였다. 연구팀은 추가적인 최적화 조건의 확립을 통해 Au/ZrO₂ 나노클러스터를 사용한 경우 50 °C에서 1593 h⁻¹의 TOF로 개미산을 분해할 수 있음을 밝혔다. 이와 더불어, 다양한 실험 방법을 통해 개미산 탈수소화반응의 가능한 메커니즘을 아래와 같이 제안하였다 (그림 2, [2]).

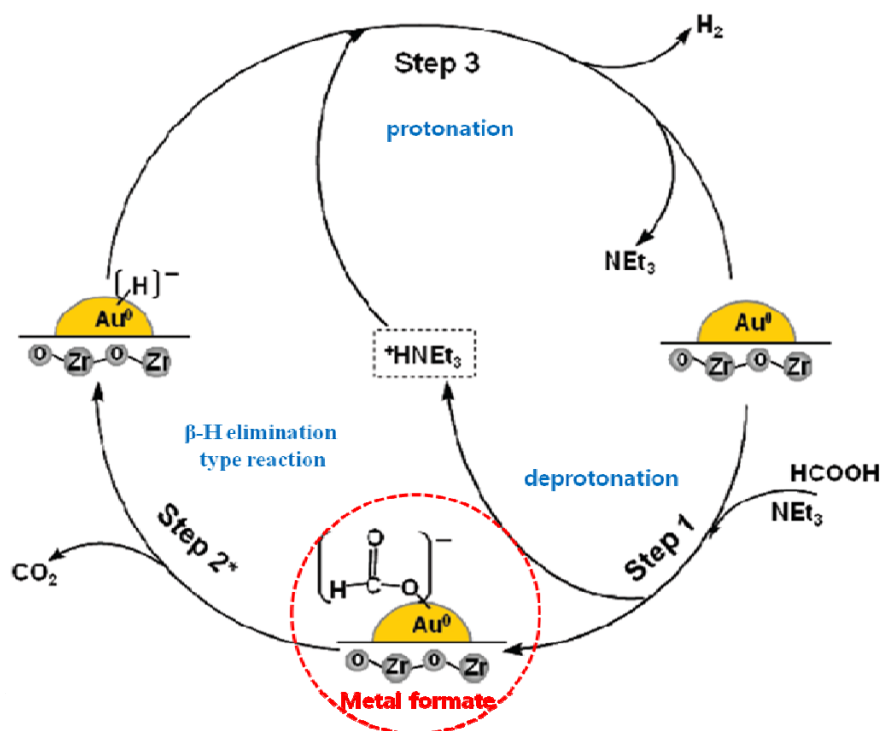


그림 2. Au/ZrO₂ 촉매에 의한 개미산 탈수소화반응의 가능한 메커니즘 [2].

상술한 단일 금속계 불균일 촉매 뿐만 아니라 이종 금속이 합금 혹은 코어-셸 형태로 이루어진 불균일 촉매도 보고되었다. 미국 브라운 대학의 Sun 박사 연구팀은 AgPd 나노합금 촉매가 개미산 분해에 탁월한 효과가 있음을

발견하였다 [3a]. 이 연구팀은 용액상 제조방법에 의해 2.2 nm의 크기를 가지는 AgPd 나노촉매를 합성하고 이를 개미산 탈수소화반응에 적용한 결과 우수한 활성을 보인다는 것을 관찰하였고, 특히 Ag₄₂Pd₅₈ 촉매의 경우 염기물의 사용 없이도 50 °C에서 초기 TOF 값이 382 h⁻¹에 이른다는 것을 밝혔는데 (그림 3), 이러한 결과는 이 논문이 보고될 당시 가장 높은 수치였다. 이들 결과를 바탕으로 이 촉매를 사용한 개미산 분해 반응의 apparent activation energy는 약 22 kJ/mol로 얻어졌다.

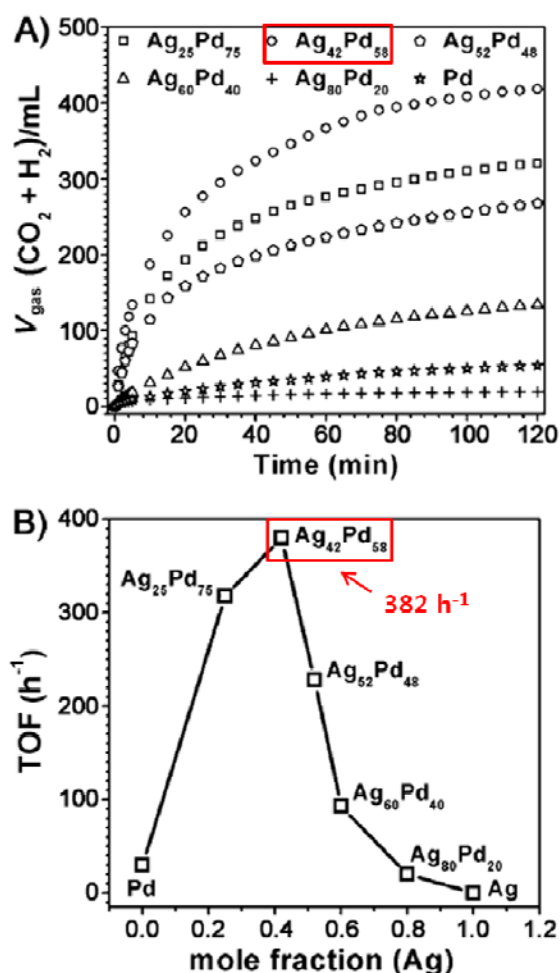


그림 3. AgPd 나노 촉매에 의한 개미산 탈수소화반응 결과 [3a].

이 연구와 더불어, 2013년에 일본 오사카 대학 연구팀은 동일한 Pd-Ag 나노촉매를 염기성 수지 (basic resin)에 고정하고, 이를 이용하여 개미산 분해 반응에 적용하였다 [3b]. 즉, 개미산 분해 반응에 중요한 단계 중 하나인 개미산의 deprotonation process를 촉진하기 위하여, -N(CH₃)₂ 기능을 함유하는 염기성 물질이 미리 고정된 resin을 이용하여 원하는 반응의 속도를 향상시켰다.

이와 더불어, 다양한 실험적 방법을 통하여 개미산 탈수소화반응에 있어 Pd 금속의 크기 및 resin의 basicity가 큰 영향을 미치는 요소임을 규명하였으며, Pd-Ag 합금 촉매가 반응성을 증진할 수 있음을 보였다 (그림 4). 이 연구팀은 개발한 촉매 시스템이 추가적인 첨가제를 사용하지 않아도 되며 원하지 않은 CO의 생성을 억제하는 장점을 가지고 있어 향후 휴대용 PEMFC 응용에 적용 가능할 것이라고 제안하였다.

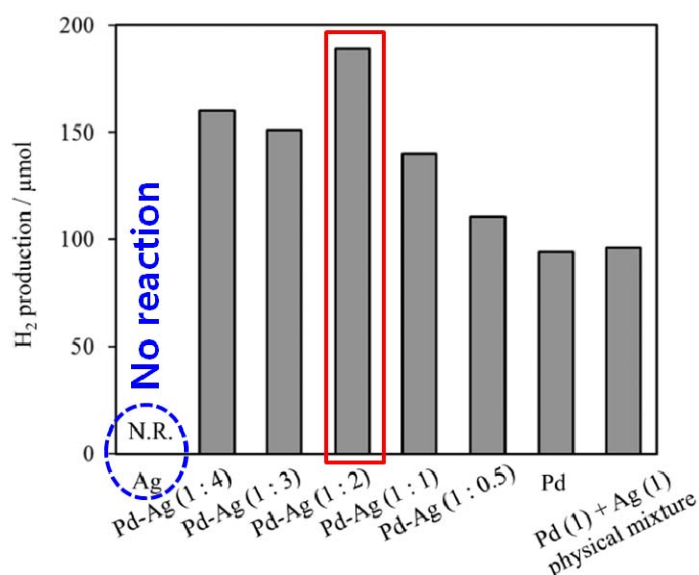


그림 4. 은 금속의 함량에 따른 개미산 분해 반응결과 비교 [3b]. 그래프에 나타난 바와 같이 Pd-Ag 결합의 존재가 중요한 것으로 사료된다.

Pd 금속에 Ag 금속이 아닌 Au 금속을 도핑하고 이를 metal organic framework (MOF)에 고정하여 개미산 분해에 적용한 결과도 보고되었다. 일본 Xu 박사 연구팀은 Au-Pd 이중금속 촉매를 MIL-101 및 ethylenediamin이 접합된 MIL-101 (ED-MIL-101)에 고정하고 이들 촉매를 개미산 탈수소화반응에 적용하였다 [3c]. 이들 촉매들 중, 특히 Au-Pd/ED-MIL-101 촉매의 경우 90 °C에서 향상된 수소발생 특성을 보였다.

개미산 탈수소화반응에 대한 다양한 전이금속 기반의 불균일계 촉매 시스템을 소개하였다. 이들 불균일계 촉매시스템은, 균일계 촉매시스템과 마찬가지로, 낮은 온도에서 수소를 발생시킬 수 있는 가능성이 있는 반면, 시스템에의 적용이 상대적으로 용이하므로, 향후 적절한 반응기 디자인 및 시스템 통합연구가 병행된다면 연료전지 실증이 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] D. A. Bulushev, L. Jia, S. Beloshapkin and J. R. H. Ross, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 4184-4186.
- [2] Q.-Y. Bi, X.-L. Du, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He and K.-N. Fan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 8926-8933.
- [3] (a) S. Zhang, Ö. Metin, D. Su and S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 3681-3684; (b) K. Mori, M. Dojo and H. Yamashita, *ACS Catal.*, 2013, 3, 1114-1119; (c) X. Gu, Z.-H. Lu, H.-L. Jiang, T. Akita and Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 11822-11825;