

화학적 수소저장 관련 최신 연구동향 (VI)

- Formic Acid (1) -

질소 및 탄소 기반의 화학적 수소저장 물질 이외에, 최근 이산화탄소를 활용한 가역적 수소저장연구가 활발히 진행되었다. 즉, 그림 1에서 보듯이, 이산화탄소의 수소화 반응을 통해 개미산 (formic acid, H-CO₂-H) 형태로 수소를 저장하는 방법으로 필요 시 개미산에 저장된 수소를 촉매를 사용하여 방출할 수 있다 (수소저장용량, 4.4 wt%). 이렇듯 이산화탄소를 수소저장의 매개체로 이용한 방법은 추가적으로 이산화탄소를 배출하지 않을 뿐만 아니라, 개미산을 feedstock으로 활용하여 다양한 화합물을 합성할 수 있는 가능성으로 인해 관심을 받아왔다. 또한, biomass processing을 통해 얻을 수 있는 주생산물인 개미산은 상온 액체이므로 수소의 이송이 용이한 장점을 보유하고 있다.

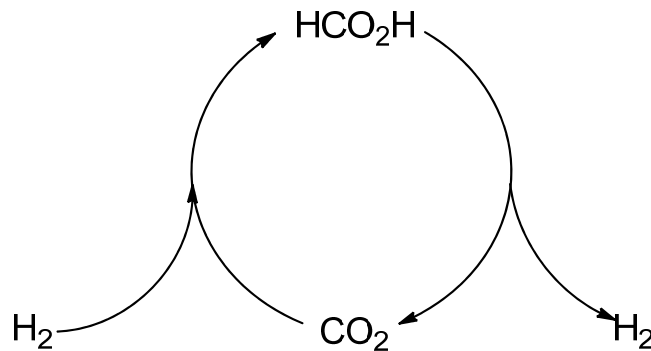


그림 1. 개미산 기반 수소저장 사이클.

최근 이러한 개미산의 탈수소화반응을 촉진하기 위한 다양한 균일계 및 불균일계 촉매들이 개발되었는데, 본 개미산 관련 동향에는 균일계 촉매 혹은 균일계 촉매 전구물질에 의한 개미산 분해 및 생산 반응에 초점을 맞출 것이다.

균일계 촉매의 경우 Ru [1], Ir [2], Fe[3] 기반 촉매 등이 개발되었는데, 먼저 Ru 기반 촉매의 경우, 독일 Beller 박사 연구팀은 최근 5HCO₂H/2NEt₃ 혼합물을 이용한 40 °C 개미산 탈수소화반응 결과를 보고하였다 [1a]. 촉매의 부재 시 수소의 발생이 관찰되지 않은 반면, RuCl₂(*p*-cymene)₂ 전구물질을 첨가하였을 경우 현저히 좋은 활성을 보였다. 이러한 결과를 토대로 다양한 Ru(II)

이온을 함유하고 있는 화합물을 사용해 상기 개미산을 포함한 혼합물의 탈수소화반응의 활성을 비교함과 동시에, $\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})_2$ 을 촉매 전구물질로 하여 첨가한 염기물 (base)의 종류에 따른 반응성도 비교하였다. 흥미롭게도 사용한 Ru 화합물은 induction period 후 약 24시간 동안 일정한 속도를 유지하였으며, 이 후 급격한 속도의 향상을 보였다. 이러한 결과는 시간 경과에 따른 amine과 formic acid의 상호 비율이 달라짐에 따라 얻어질 수 있으며, 상기 가설은 amine과 formic acid간 비율을 변화시켜가며 수행한 추가 실험에 의해 검증되었다. 즉, amine의 함량이 증가할수록 촉매 특성이 향상되었다. Ru 기반 촉매를 사용한 다른 결과는 $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 혹은 RuCl_3 화합물과 meta-trisulfonated triphenylphosphine (TPPTS)의 반응에 의해 생성된 Ru 촉매의 탈수소화반응에 대한 연구이며, 스위스의 Laurency 박사 연구팀에 의해 수행되어 보고되었다 [1b]. 이 촉매는 반응 이전 sodium formate 및 formic acid간 반응에 의해 활성화되었다. 개미산 분해반응은 상온으로부터 120 °C 온도에서 온도가 증가함에 따라 증가함을 관찰하였으며 90-95 %의 전환율을 보였다 (그림 2). 사용한 촉매는 170 °C까지 안정하였고 용액상에 1년 이후에도 여전히 활성을 보였다.

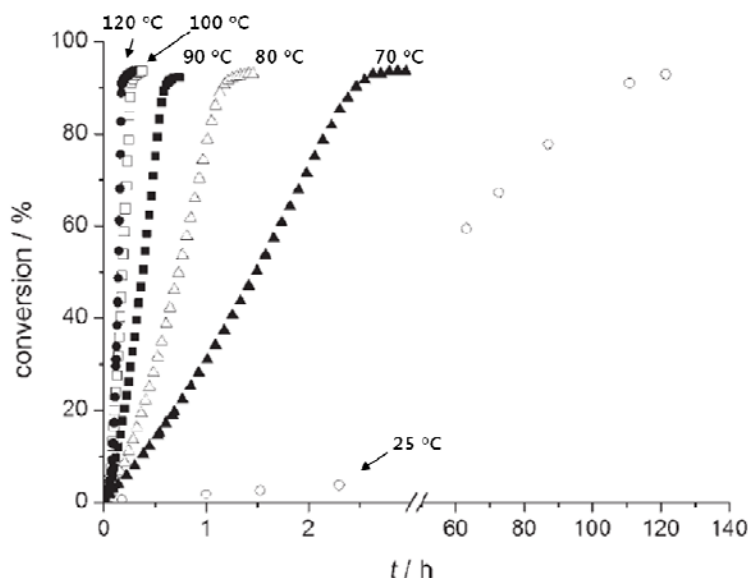


그림 2. 개미산 분해반응에 대한 온도 영향: TPPTS (2당량 첨가), $\text{HCOOH}/\text{HCOONa}$ (9:1, 4M) [1b]

일본의 AIST와 미국 Brookhaven National Lab은 공동연구를 통해 균일계 Ir 촉매를 사용한 개미산 기반 수소저장 순환 사이클의 구현이 가능함을

보여주었다 [2]. 촉매는 수용성이고 두개의 Ir 금속을 보유하고 있으며, 용액의 pH에 따라 촉매의 protonation 및 deprotonation 과정을 수반할 수 있다. 먼저, 염기성 조건 하 촉매의 deprotonation이 일어나고 수소가 활성화됨과 동시에 Ir-H 화학종이 형성된다 (그림 3, red dot line). 이 후 이산화탄소가 insertion 되어 Ir-formato complex가 생성되고 (그림 3, green dot line), 이후 개미산이 방출되며 촉매 사이클이 연속된다.

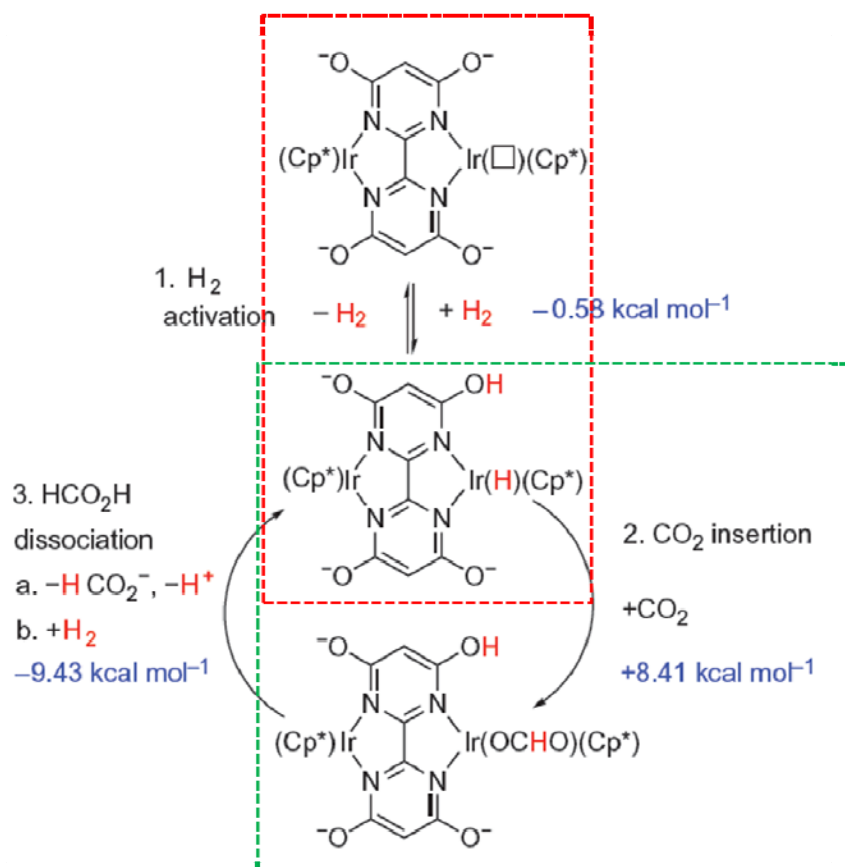


그림 3. 이산화탄소 수소화 반응에 대한 가능한 메커니즘 [2].

상기 귀금속 금속 기반의 촉매 이외에 저가격의 Fe 기반 촉매에 의한 개미산 탈수소화반응이 최근 보고되었다. 대표적인 예로 독일 Beller 박사 연구팀은 산성 분위기 하 구조가 잘 정의된 Fe 기반 촉매를 사용하여, 추가적인 base 사용 없이, 개미산의 분해를 통해 수소를 생산하는 기술을 개발하였다 [3]. 이 연구팀은 Fe 이온을 포함하는 다양한 전구물질을 이용하여 개미산 탈수소화반응을 수행하였는데, 특히 활성 촉매로 Fe(BF₄)₂·6H₂O complex 및 tetradentate 리간드로 사용 가능한 tris[(2-diphenylphosphino)ethyl]phosphine ([P(CH₂CH₂PPh₂)₃, PP₃]를 사용하였을 경우 가장 우수한 활성을 보임을

발견하였다. 즉, 생분해성 propylene carbonate (5 mL) 용매 하 0.01 mol%의 Fe 화합물 및 2 당량의 PP_3 리간드가 첨가된 혼합물의 경우 40 °C 개미산 (2 mL) 분해반응을 통해 3시간 동안 505 mL 부피의 수소를 발생하였으며, 이는 1,942의 turnover number (TON)에 해당한다. 뿐만 아니라, 다른 상용 Fe 화합물과 PP_3 리간드간 조합 및 PP_3 가 없는 경우의 다양한 조건에 대하여 탈수소화반응을 수행한 바 있다. 상기 연구팀은 위 실험결과를 바탕으로 높은 온도에서 사용한 촉매의 안정성을 테스트 하였는데, 74 μmol 의 Fe 전구물질 및 4 당량의 PP_3 가 50 mL의 propylene carbonate에 녹아 있는 용액과 함께 개미산을 분당 약 0.27 mL로 연속적으로 공급하였을 때, 80 °C에서 약 16 시간 동안, 분당 325.6 mL의 기체 ($H_2 + CO_2$)가 92,417의 TON 및 5,390 h^{-1} 의 turnover frequency (TOF)를 가지며 발생함을 보고하였다 [3].

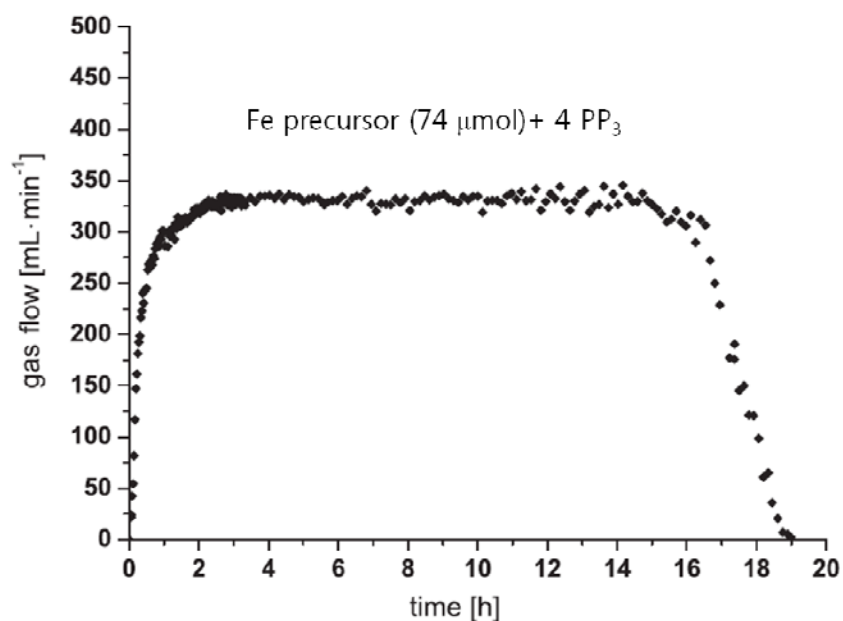


그림 4. Fe 기반 촉매에 의한 연속적 수소발생 결과 [3].

상술한 바와 같이 개미산 분해 및 합성에 대한 다양한 전이금속 기반의 균일계 촉매 시스템이 보고되었다. 보고된 촉매 시스템은 이산화탄소를 매개체로 하는 수소저장 사이클을 구현할 수 있으며, 개미산 탈수소화반응 및 이산화탄소 수소화반응의 메커니즘 연구 측면에서 학문적으로 대단히 흥미롭다. 향후 적절한 반응기 설계, 열관리 등 추가적 연구가 진행된다면 이들 촉매를 사용한 연료전지의 공학적 실증도 가능할 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] (a) B. Loges, A. Boddien, H. Junge and M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3962-3965; (b) C. Fellay, P. J. Dyson and G. Laurenczy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3966-3968.
- [2] J. F. Hull, Y. Himeda, W.-H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman and E. Fujita, *Nat. Chem.*, 2012, 4, 383-388.
- [3] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig and M. Beller, *Science*, 2011, **333**, 1733-1736.