

## 수소저장합금을 리용한 수소부가반응에 대한 연구

류금식, 주혜련, 남금송

석탄을 건류하는 과정에 나오는 가스에는 다핵방향족탄화수소, 질소헥테로고리화합물, 류황화합물과 페놀류화합물 등 여러가지 성분들이 들어있으며 그것들은 대부분 불포화탄화수소이거나 고리식불포화탄화수소들로서 포화탄화수소에 비해 탄소에 대한 수소의 비가 작다. 이러한 물질들에 고온, 고압, 촉매의 작용밑에서 수소를 부가하면 저분자액체 연료(액화가스, 휘발유, 디젤유 등)와 같은 유용한 물질들을 얻을수 있다.

이 수소부가반응에서는 촉매로 상온, 상압에서 많은 수소를 흡장, 방출할수 있는 기능성수소저장합금을 리용할수 있다.[1-4]

우리는 자기체적의 1 000배의 수소를 흡장, 방출할수 있는 기능성수소저장합금을 리용한 수소부가반응특성을 연구하였다.

### 실 험 방 법

합금은 순도가 99.95%이상인 La와 99%이상인 Ni, Al, Mn, Co로 수랭식동도가니를 리용하여 진공전호로(《VA-1220》)에서 만들었다. 이렇게 만든 합금은  $\text{LaNi}_{3.9}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 의 화학조성과  $a=0.505\text{ nm}$ ,  $c=0.402\text{ nm}$ 인 육방정계의 삼축구조를 가지며  $75^\circ\text{C}$ ,  $2.5\text{ atm}$ 정도에서  $\text{LaNi}_{3.9}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}\text{H}_{5.5}$ 의 수소화물을 이루었다가  $75^\circ\text{C}$ ,  $1.7\text{ atm}$ 에서 합금과 수소로 다시 분해된다.

합금전극은 메틸알콜속에서 분쇄한  $40\text{ }\mu\text{m}$ 급의 분말을 4%되게 포르말린을 첨가한 7mol/L KOH용액으로 처리한 다음 세척, 건조하여 5% 폴리비닐알콜용액으로 반죽물을 만들어 1mm두께의 발포니켈에 충전하고 건조, 성형하는 방법으로 만들었다. 충전량은 5g/mL정도이고 성형압력은  $3\text{ }000\text{ kgf/cm}^2$ 이다. 이렇게 만든 합금전극은 7mol/L KOH전해질에서  $\text{HgO}|\text{Hg(Pt)}$ 의 비교전극에 대하여  $-930\text{ mV}$ 이하의 전압구역에서 수소를 전기화학적으로 흡장하였다가  $-930\text{ mV}$ 이상의 전압에서 수소를 전기화학적으로 방출하며 전기화학적흡장 및 방출량은  $280\text{ mAh/g}$ 정도이다.

화학적수소부가반응특성은 보통수소를 불어넣어주는(수소공급속도  $11.2\text{ L/h}$ ) 교반장치가 달린 상압형반응장치와 가압수소를 불어넣어주는 가압형반응장치에 수소저장합금과 지방족불포화탄화수소가 들어있는 정제기름을 반응액으로 넣고(반응액인 정제기름 200mL에 대하여 수소저장합금분말 20g) 10h 반응시킨 후 반응액을 분석하는 방법으로 검토하였다.

전기화학적수소부가반응특성은 다공성격막을 설치한 반응용기와 다공성격막을 설치하지 않은 반응용기에 수소저장합금 또는 금속니켈판으로 된 전극을 음극으로, 금속니켈판으로 된 전극을 양극으로, 7mol/L KOH나 LiCl이 용해된 에틸알콜을 전해질로 하여 전해조를 구성하고 전해질에 반응액을 넣고 전해한 후 반응액을 분석하는 방법으로 고찰하였다.

## 실험결과 및 고찰

### 1) 수소저장합금의 화학적수소부가특성

먼저 수소를 미리 흡장시킨 수소저장합금분말과 반응액인 정제기름이 함께 들어있는 교반기에 수소를 불어넣어주면서 각이한 온도에서 반응시킨 반응액의 현미경사진을 보면 그림 1과 같다.

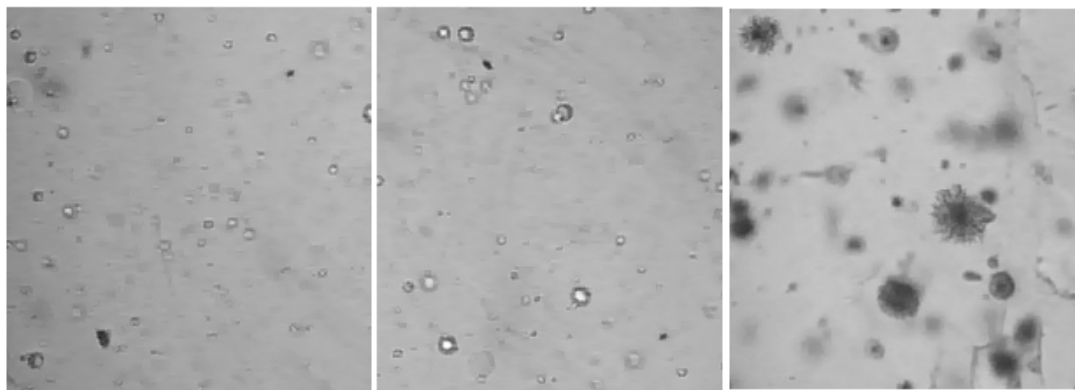


그림 1. 각이한 온도에서 반응시킨 반응액의 현미경사진  
 가) - 나)는 25, 100, 180°C에서 반응시킨 경우

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도가 25, 100°C인 경우에는 반응액에서 나무잎모양의 고체상을 관찰할수 없지만 180°C에서 반응시킨 반응액인 경우에는 용액상에서 나무잎모양의 고체상을 찾아볼수 있다. 이것은 수소저장합금에 흡장된 수소가 방출되어 반응액에 들어있는 불포화탄화수소인 올레인산에 부가되면서 스테아린산을 만든다는것을 말해준다.

다음 수소를 미리 흡장시키지 않은 수소저장합금분말을 리용한 경우와 수소저장합금 대신 니켈분말을 넣고 우에서와 같은 방법으로 반응시킨 경우의 반응액에 대한 현미경관찰을 진행하였다.

역시 수소를 흡장시키지 않은 수소저장합금분말을 리용한 경우와 니켈분말을 사용한 경우에도 반응액상에서 나무잎모양의 고체상을 관찰할수 있었다. 그러나 두 경우 나무잎모양의 고체상의 량은 각각 1.5, 1.3g으로서 수소를 미리 흡장시킨 수소저장합금분말을 리용한 경우(4g)에 비해 작았다. 이것은 수소저장합금에 흡장된 수소가 방출되면서 일으키는 수소부가반응의 효율이 보다 높다는것을 보여준다. 다시말하여 수소저장합금에 흡장된 수소가 방출되면서 형성되는 원자성수소의 수소부가활성이 기체상의 수소가 나타내는 금속표면에서의 불포화탄화수소에 대한 수소부가활성보다 높다는것을 보여준다.

한편 수소저장합금분말과 반응액이 들어있는 반응용기에 5atm으로 수소를 채워넣고 180°C의 온도에서 10h 반응시킨 반응액의 현미경사진은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 역시 반응액상에서 나무잎모양의 스테아린산을 관찰할수 있다. 그러나 상압에서 교반하면서 진행한 경우보다 스테아린산의 량이 적다는것을 알수 있다.

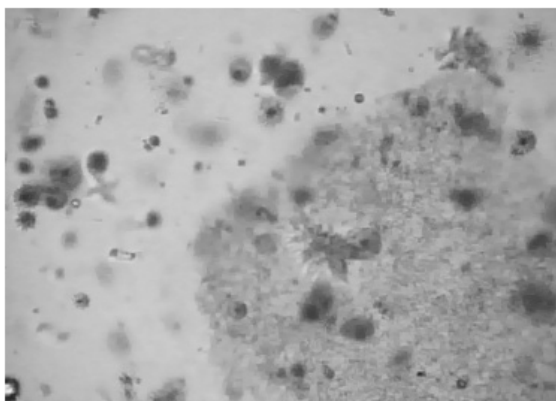


그림 2. 5atm으로 수소를 채워넣고 180°C의 온도에서 10h 반응시킨 반응액의 현미경사진

이것은 수소저장합금에서 방출되는 원자성수소의 올레인산과의 접촉이 수소부가반응에 보다 더 효과적이라는것을 말해준다.

## 2) 수소저장합금의 전기화학적수소부가특성

먼저 다공성격막을 설치하지 않은 반응용기에 수소저장합금전극(3cm×10cm, 두께 1mm, 전극에서의 합금량 16g)을 음극으로, 금속니켈판전극(3cm×10cm, 두께 1mm)을 양극으로, 반응액 200mL와 7mol/L KOH용액 10mL를 혼합한 용액을 전해액으로 하여 전해조를 구성하고 직류전압을 걸어주었다.

이때 상온에서는 10 $\mu$ A 정도의 전류밖에 흐르지 않았다. 그러나 180°C에서는 1.3A 정도의 큰 전류가 흐르면서 기체가 발생되는것을 관찰할수 있는데 그 전류는 시간에 따라 일정하지 않고 감소하였다. 180°C에서 1h 정도 반응시킨 후 방온도까지 식힌 용액상에서는 겔상도 관찰되었는데(그림 3) 반응액의 pH를 류산산성으로 할 때 겔상의 대부분은 풀리고 0.3g 정도의 고체상인 나무잎모양의 스테아린산을 얻을수 있었다.

이러한 현상은 수소저장합금전극대신 금속니켈판전극을 리용한 경우에도 관찰할수 있다. 그러나 교반기를 설치하여 반응용액을 저어준 경우에는 반응생성물을 얻을수 없었다. 이것은 양극에서 발생되는 산소가 수소부가반응에 영향을 미친다는것을 보여주며 결국 전기화학적수소부가반응을 효율적으로 일으키기 위해서는 음극, 양극구역을 분리시켜야 한다는것을 말해준다.

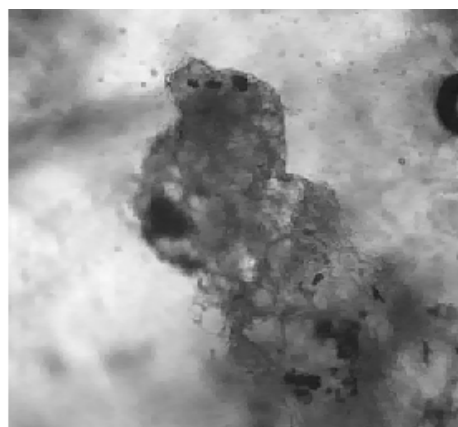


그림 3. 정제기름+KOH매질에서 전기화학적수소부가반응후 현미경사진

## 3) 다공성격막을 설치한 전지에서의 전기화학적수소부가반응특성

다공성격막으로 음극구역과 양극구역을 분리하고 염화리튬을 용해시킨 에틸알콜용액과 정제기름(또는 벤졸)을 혼합한 용액을 전해액으로 하여 전지를 구성한 경우의 전기화학적수소부가반응특성을 고찰하였다. 이때 시간에 따르는 전류 및 전해전압의 변화는 거의 없었다. 1h동안 전해한 후 음극구역의 반응액을 취하여 이온크로마토그래프분석을 진행한 결과를 격막을 설치하지 않은 경우(그림 4)와 비교하여 주었다.(그림 5)

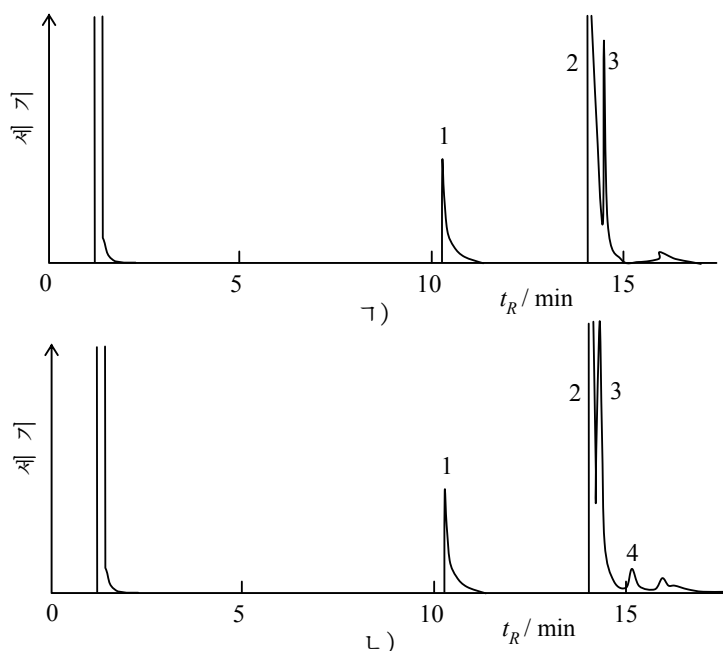


그림 4. 반응액의 이온크로마토그램(격막을 설치하지 않은 경우)

ㄱ) 전기화학적수소부가반응전, ㄴ) 전기화학적수소부가반응후  
1—팔미틴산, 2—리놀산, 3—올레인산, 4—스테아린산

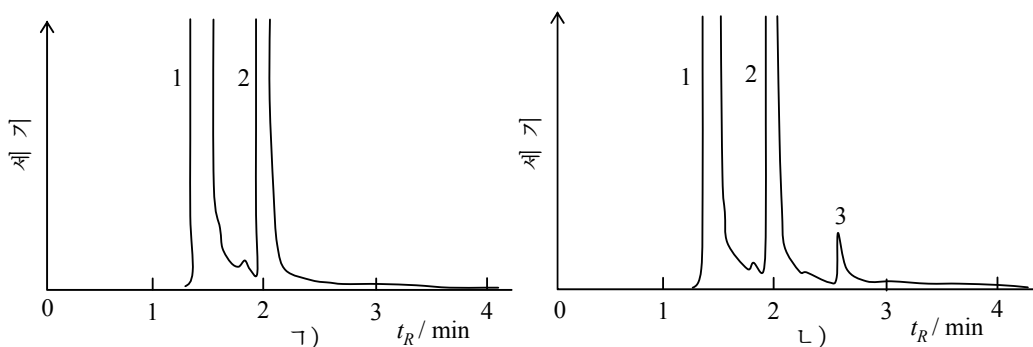


그림 5. 반응액의 이온크로마토그램(격막을 설치한 경우)

ㄱ) 전기화학적수소부가반응전, ㄴ) 전기화학적수소부가반응후  
1—에틸알콜, 2—벤졸, 3—시클로헥산

그림 5로부터 전기화학적수소부가후 정제기름으로부터는 포화탄화수소인 스테아린산이, 벤졸로부터는 시클로헥산이 얻어졌다는것을 알수 있다.

## 맺는 말

불포화탄화수소가 들어있는 정제기름과 벤졸에 대한 화학적 및 전기화학적수소부가 반응특성을 검토한 결과 다음과 같은것을 알수 있다.

1) 화학적수소부가반응에 대하여 원자성수소의 효과는 보다 크며 따라서 수소를 흡장, 방출하는 수소저장합금은 수소부가반응에 큰 영향을 미친다.

2) 전기화학적수소부가반응에 의해 불포화탄화수소를 포화탄화수소로 전환시킬수 있으며 양극, 음극구역으로 분리한 전해조는 전기화학적수소부가반응에 좋은 조건을 지어 준다.

## 참 고 문 헌

- [1] K. Giza et al.; Int. J. Electrochem. Sci., 7, 9881, 2012.
- [2] D. J. Martin et al.; Chem. Commun., 51, 5290, 2015.
- [3] Andrey Tsyganok et al.; Fuel, 93, 415, 2012.
- [4] K. Amouzegar et al.; Journal of Applied Electrochemistry, 27, 539, 1997.

주제109(2020)년 1월 5일 원고접수

## On the Hydrogenation Reaction by Using Hydrogen Storage Alloy

*Ryu Kum Sik, Ju Hye Ryon and Nam Kum Song*

The study results show that hydrogen occluded in the hydrogen storage alloy possesses the higher hydrogenation property on unsaturated hydrocarbon than hydrogen gas and these hydrogenations can be realized electrochemically.

Keywords: hydrogen storage alloy, hydrogenation