

화학적 수소저장 관련 최신 연구동향 (I)

- Ammonia Borane (1) -

최근 인류는 에너지 및 환경에 대한 전지구적 문제의 해결을 위해 새로운 저탄소에너지 개발에 노력을 경주하고 있다. 이러한 맥락으로, 대표적 친환경 연료인 수소를 기반으로 하는 수소경제는 화석연료 기반의 탄소경제를 대체할 수 있는 대안으로 부각되고 있으며, 이러한 수소경제는 (1) 다양한 에너지원에 의한 수소제조, (2) 수소저장 및 이송, 및 (3) 직접 연소 혹은 연료전지를 이용한 수소이용을 포함한다. 수소경제사회의 구현은 상술한 각 요소기술의 개발이 병행되어야 하며, 특히 안전성이 확보된 고용량 수소저장기술은 반드시 확보해야 할 핵심기술이다 [1-2]. 미국 Department of Energy (DOE)는 운송용 고효율 수소저장기술의 개발을 위해, 2015년 수소저장 목표치를 시스템 무게 대비 5.5 wt% 및 부피 대비 0.04 kg H₂L⁻¹로 설정한 바 있으며 [3], 대학, 연구소, 및 기업으로 구성된 컨소시엄을 통해 실용적 기술개발에 박차를 가하고 있다. 이를 위한 대표적 수소저장기술로는 고압압축 및 저온액화기술과 더불어 재료 기반의 수소흡착기술 및 화학적 수소저장기술 등이 있는데, 특히 화학적 수소저장물질의 경우 화합물에 화학적으로 저장되어 있는 수소를 필요시 탈수소화반응에 의해 방출할 수 있을 뿐만 아니라 재료가 가지는 높은 잠재적 수소저장용량으로 인해 고용량 수소저장물질로서 많은 관심을 받아왔다. 대표적인 화합물로는 NaBH₄ 수용액 및 Ammonia Borane (AB, NH₃BH₃) 화합물 등이 있다. 본 IP사업에서는 다양한 화학적수소저장 기술에 대한 최신 연구동향을 간략히 소개하고자 한다.

I. Ammonia Borane (AB, NH₃BH₃)

대표적인 화학적 수소저장물질 중 하나인 Ammonia Borane (AB) 화합물은 가벼운 원소인 붕소, 질소, 및 수소로만 구성되어 있으며 재료기준 약 19.6 wt%의 높은 수소저장밀도로 인해 운송용 수소저장 응용에의 연구가 미국 DOE를 중심으로 활발히 진행되어 왔다. AB는 1955년에 최초 합성되었으며, 이후 다양한 반응물을 사용한 합성법이 개발되었다 (표 1). AB는 NH₃ 및 BH₃간 Lewis acid-base 상호작용에 의해 형성된, 높은 극성을 가지는 무색의 고체화합물이며,

등전자구조를 비롯해 탄소-탄소 공유결합을 보유한 에탄 (CH₃-CH₃)과 달리, 분자내 위치한 N-H (δ⁺) 결합과 B-H (δ⁻) 결합을 통한 분자간 상호작용 (intermolecular interaction)을 통해 상온에서 고체로 존재한다 [4] (그림 1).

표 1. AB 제조 방법 [1]

Entry	Reaction	Yield (%)
1	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{LiBH}_4 \rightarrow \text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{LiCl} + \text{H}_2$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{LiBH}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2$	45 ⁴
2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaBH}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2$	96 ⁵
3	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{BH}_4 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2$	99 ⁶
4	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NaBH}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	60-80 ⁷
5	$\text{BH}_3\text{THF} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3\text{BH}_3$	50 ⁸
6	$\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{NH}_3\text{BH}_3$	45 ⁹
7	$\text{BH}_3\text{SMe}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{SMe}_2$	86 ¹⁰
8	$[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]\text{BH}_4 \rightarrow \text{NH}_3\text{BH}_3$	80-91 ¹¹

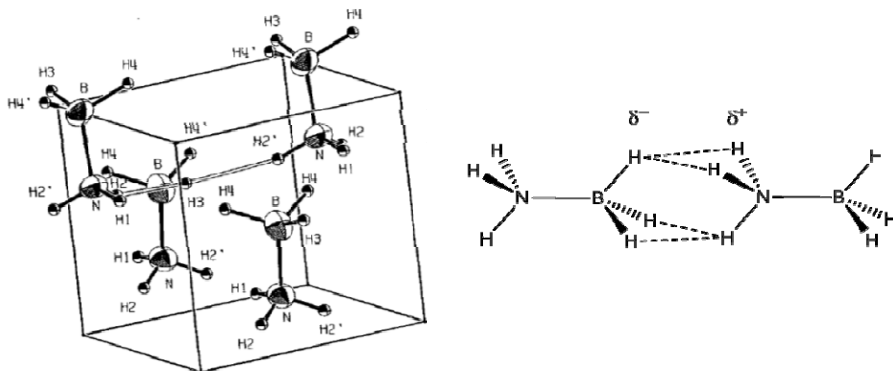
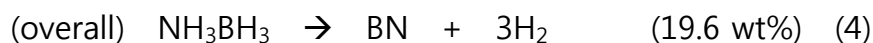
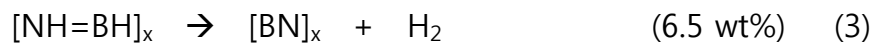
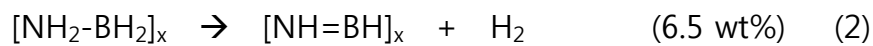
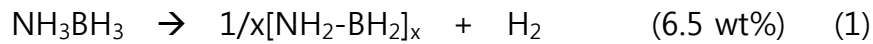


그림 1. 고체 AB의 구조 (왼쪽, 가장 짧은 수소간 거리: H2-H3, 2.02(3) Å)[4].

이러한 AB 화합물은 열분해에 의한 세 단계의 반응을 통해 이론적으로 3당량의 수소를 방출할 수 있다 (식 1-4, [1]). 즉, 순수한 AB 고체로부터 첫번째 당량의 수소는 약 120 °C의 온도에서 방출되고 (식 1), 생성된 $[\text{NH}_2\text{-BH}_2]_x$, polyaminoborane (PAB) 부산물은 약 150 ~ 200 °C의 온도에서 두번째 당량의 수소를 방출함과 동시에 polyiminoborane (PIB), borazine, 혹은 BNH_x 가 가교화된 물질 (cross-linked material)을 생성한다. 마지막 당량의 수소는 더 높은 온도에서 탈착되는데, 이 반응은 매우 높은 온도를 요구한다. 각 단계에 의해 방출된 1당량의 수소는 AB 대비 약 6.5 wt%의 수소에 해당하며, 3 당량의 수소가 방출될 경우 총 19.6 wt%의 수소저장용량을 가지게 된다 (식 4).

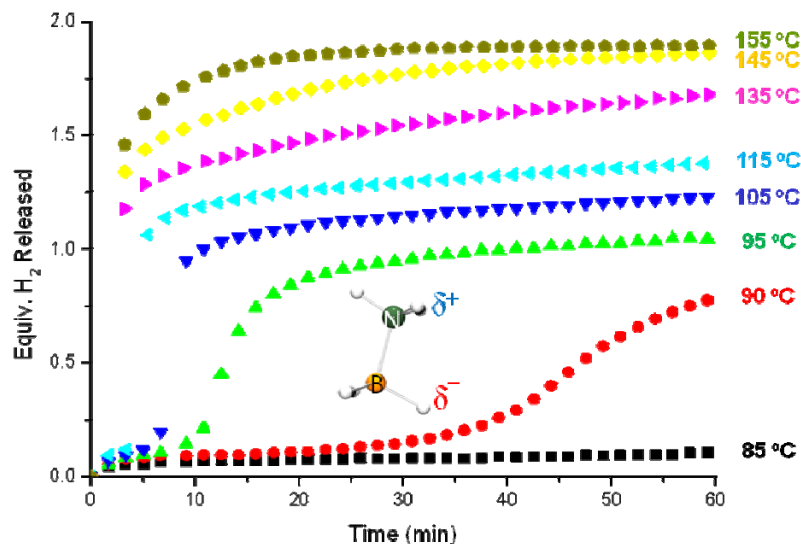


그림 2. 온도에 따른 순수한 AB 고체의 열분해에 의한 수소방출속도.

그러나, 상술한 바와 같이 단계적 수소저장/방출 특성을 보이는 순수한 AB 고체는 100 °C 이하의 온도에서 매우 느린 수소방출속도를 보이며 최대 1 당량의 수소를 발생함이 밝혀졌다 (그림 2). 예로, 85 °C 탈수소화반응의 경우 약 2시간의 induction period 후 천천히 수소를 방출하며, 최대 1 당량의 수소를 생산한다. 높은 온도에서는 짧은 induction period를 보이며 온도에 따라 최대 2 당량 이하의 수소를 느린 속도로 방출할 수 있다. 이러한 이유로 AB을 이용한 수소저장/방출 관련 최근 연구동향은 금속 촉매 및 비금속 촉매를 사용한 100 °C 이하 저온 AB 탈수소화반응의 속도향상연구에 집중되어왔다. 이러한 저온 수소방출기술은 AB 기반 power-pack 개발 시 연료전지 운전 중 발생하는 폐열의 재활용을 통해 추가적 외부열원의 배제 및 시스템 대비 원하는 전원장치의 수소저장용량 향상을 가능케 한다.

(1) Induction: Perturbation of dihydrogen bonding

(2) Nucleation: DADB formation

(3) Growth: Reaction of DADB with AB

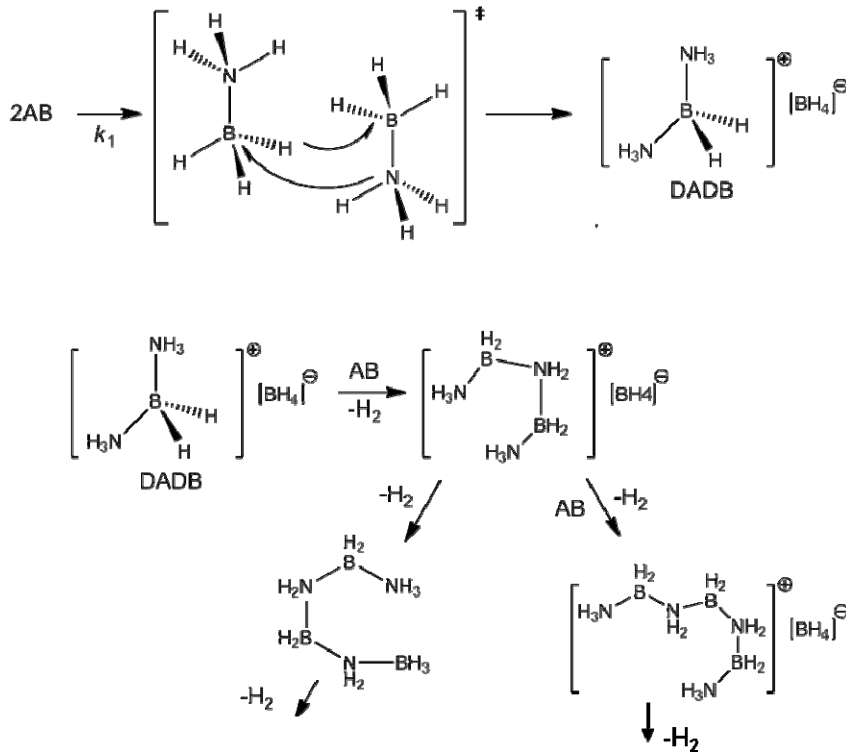


그림 3. 열분해에 의한 고체 AB의 탈수소화반응 메커니즘 [5].

이러한 저온 AB 탈수소화반응의 속도향상은 고체 AB의 수소방출 메커니즘의 이해를 통해 가능한데, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL)의 Autrey와 공동연구자들은 solid-state ^{11}B 및 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy를 이용하여 88 °C에서 일어나는 AB 탈수소화반응의 메커니즘 규명하였다 [5]. 이 연구팀은 AB 열분해 시 induction period 동안 새로운 mobile-phase를 가지는 AB 화학종이 형성되며 이들간 이성질화 반응 (isomerization)을 통해 반응성이 큰 중간체인 diammoniate of diborane ($[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2]^+[\text{BH}_4]^-$, DADB)가 형성될 수 있음을 제안했다. 생성된 DADB는 이웃에 위치한 AB와의 반응을 통해 수소를 방출할 수 있다. 저자들은 다양한 실험결과를 바탕으로 AB 탈수소화반응이 induction, nucleation, 및 growth의 세 단계 과정에 따라 진행함을 제안하였다 (그림 3). 이러한 결과는 AB 탈수소화반응의 속도향상이 DADB 형성 속도의 축진을 통해 가능함을 암시한다.

참고문헌

1. Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079. References therein.
2. (a) Eberle, U.; Felderhoff, M.; Schüth, F. *Angew. Chem. Int. ed.* **2009**, *48*, 6608. References therein. (b) Hügler, T.; Hartl, M.; Lentz, D. *Chem. Eur. J.* **2011**. References therein.
3. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/current_technology.html.
4. Klooster, W. T.; Koetzle, T. F.; Siegbahn, P. E. M.; Richardson, T. B.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6337.
5. Stowe, A. C.; Shaw, W. J.; Linehan, J. C.; Schmid, B.; Autrey, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1831.