

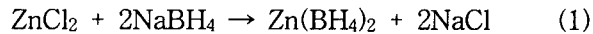
기계 화학적 반응법을 이용한 $Zn(BH_4)_2$ 분말의 합성과
열분해 특성
Synthesis of $Zn(BH_4)_2$ powders by mechanochemical reaction
and study of thermal decomposition behavior

전은, 조영환

한국과학기술연구원, 나노재료연구센터

Abstract

$Zn(BH_4)_2$ (8.4 wt% theoretical hydrogen storage capacity) powders have been successfully synthesized by mechanochemical reaction from mixtures of $ZnCl_2$ and $NaBH_4$ powders in a 1:2 molar ratio in different times.



$Zn(BH_4)_2$ powders were characterized by X-ray diffractometry(XRD), and Fourier Transform Infrared spectrometry(FT-IR). The thermal stabilities of $Zn(BH_4)_2$ powders were studied by Differential scanning calorimetry(DSC), Thermogravimetry analysis(TGA), and Mass spectrometry(MS). $Zn(BH_4)_2$ can be tested for hydrogen evolution without further purification. The reaction to yield hydrogen is irreversible, the other products being compounds of Zn, and borane. $Zn(BH_4)_2$ thermally decomposes to release borane and hydrogen gas between about 85 and 150 °C

1. 서론

$Zn(BH_4)_2$ 는 8.4 wt%의 높은 수소저장 용량을 가지고 있으며, 100°C 이하의 낮은 온도에서 분해된다는 점에서 수소저장물질로서 이상적인 조건을 가지고 있다. $Zn(BH_4)_2$ 는 일반적으로 유기용매를 이용한 합성법¹으로 만드나 $Zn(BH_4)_2$ 를 분해시키지 않고 용매를 완전히 제거하기가 매우 어렵고, 합성과정의 복잡한 단점을 가지고 있다. 최근 간단하고 효과적인 기계 화학적인 방법으로 $Zn(BH_4)_2$ 를 합성하는 연구가 이루어져왔다^{2,3} 그러나 $Zn(BH_4)_2$ 의 열분해 특성과 반응의 가역성에 대해서는 명확히 제시되어 있는 연구결과가 없으므로 본 연구에서는 기계 화학적인 방법으로 $Zn(BH_4)_2$ 를 합성하여 열분해 특성을 알아보고 수소의 저장과 방

출 과정이 가역적으로 일어날 수 있는지에 대한 가능성을 확인하였다.

2. 실험방법

2-1. 시약 및 기기

99% NaBH₄는 Aldrich에서, 98% ZnCl₂는 Kanto chemical company에서 구입하여 사용하였다. 기계화학 반응에서 사용한 ball mill jar(70 cc)의 재질은 stainless steel이며 ball(7.9 mm)은 Fe/Cr steel을 사용하였다. Ball/powder ratio(bpr)는 35:1이며 합성과정은 모두 Ar 상태에서 이루어졌다.

XRD는 Bruker-axs사의 D8 ADVANCE 모델을 사용하였고, TGA, DSC, MS는 NETZSCH-Gerätebau GmbH사의 TG 209 F1, DSC-Apparatus, MS 403C Aëolos 모델을 사용하였다. 기계 화학반응 장치는 LG OTIS elevator company의 KMP 200B6 모델을 사용하였다.

2-2. 합성과정

물을 제거하기 위해 vacuum oven에서 건조시킨 ZnCl₂(5 mmol, 0.68 g)와 NaBH₄(10 mmol, 0.38 g)를 ball mill jar에 넣고 1.5 h~4.0 h까지 30분 간격의 시간 차이를 두고 합성했다. 이 과정은 모두 Ar 상태의 glove box에서 이루어지고, O-ring으로 밀봉하여 반응과정에서 외부 공기를 완전히 차단하였다. XRD, TGA, MS, DSC 분석을 위한 Zn(BH₄)₂의 시료준비 과정은 모두 glove box에서 이루어지고, XRD는 외부 공기와 완전히 차단된 Ar 상태에서 분석되었다. TGA, MS, DSC 또한 Ar 상태에서 측정되었고, 온도는 10 k/min 조건에서 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Zn(BH₄)₂의 확인

1.5 시간동안 밀링한 시료의 XRD 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 반응물인 ZnCl₂와 NaBH₄는 거의 사라지고, 새로운 Zn(BH₄)₂²와 NaCl이 형성되었음이 확인되었으나 반응하지 않고 남아있는 소량의 ZnCl₂와 NaBH₄도 관찰되었다. Fig.2의 FT-IR을 분석한 결과 bidentate 구조를 가지는 Zn(BH₄)₂의 bridge B-H(2450 cm⁻¹), terminal B-H(2100 cm⁻¹)의 새로운 peak을 확인^{4,5}하였다. XRD와 FT-IR 분석결과 Zn(BH₄)₂가 합성되었다는 것을 확인하였다.

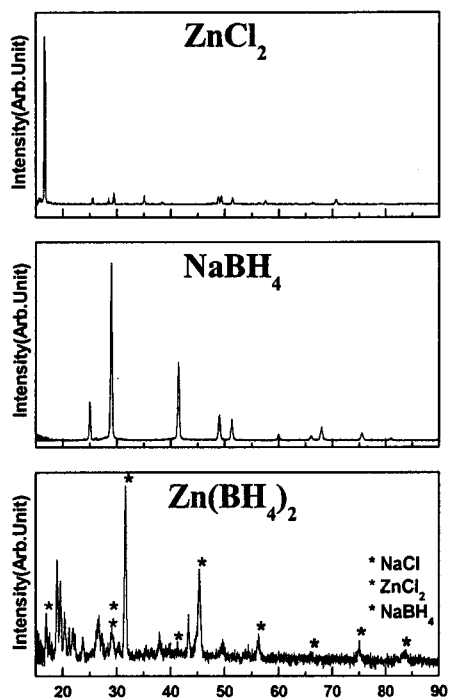


Fig. 1. XRD of the $\text{Zn(BH}_4)_2$ after ball mill for 1.5 hours.

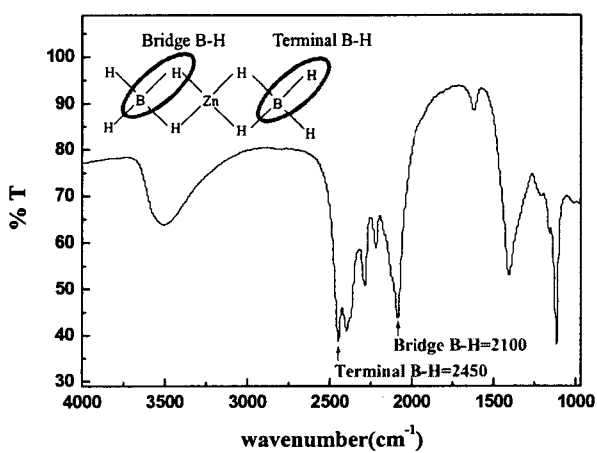


Fig. 2. FT-IR spectrum of the $\text{Zn(BH}_4)_2$ after ball mill for 1.5 hours.

3.2 열분해 특성

2시간 동안 기계 화학적 방법으로 합성한 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 의 열분해 특성을 알아보기 위해 TG/MS, DSC 분석을 하였다. Fig.3의 DSC 결과 2개의 흡열 peak이 관찰되었으며 그 중 첫번째 peak는 85~103 °C, 두번째 peak는 100~150 °C 에서 관찰되었다. 첫번째 peak는 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 가 일부 분해되어 borane gas가 나오는 것이고, 이때 borane gas와 함께 약간의 H_2 gas가 분해되어 나오는 것을 MS 분석을 통해 알 수 있다. Borane gas의 방출을 더 명확히 확인하기 위해서 합성된 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 를 90 °C의 Ar 기체 상태에서 30분 동안 열분해 시킨 후에 Inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP)를 측정 한 결과 Boron의 질량감소가 일어나는 것이 관찰되었다. MS와 ICP 분석을 통해서 borane gas가 방출된다는 것을 확인할 수 있었다. DSC의 두번째 peak의 위치와 MS에서 H_2 gas가 나오는 위치가 일치하는 것으로 보아 두번째 peak는 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 가 H_2 gas로 분해되는 peak이라는 것을 알 수 있다.

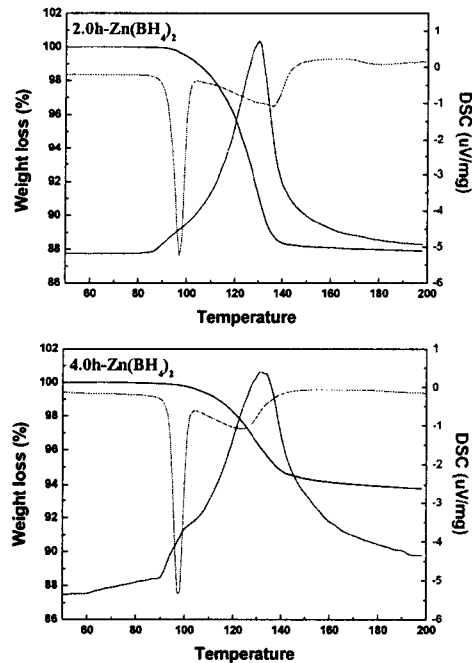
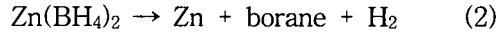


Fig. 3. TG/MS, and DSC data of the thermal decomposition of $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ for 2 different milling times. (black line : TGA, red line : DSC, and blue line : MS of H_2 .)

$Zn(BH_4)_2$ 가 분해되면서 borane gas와 H_2 gas가 방출되고 결국엔 Zn가 남는 것을 확인하기 위해 $Zn(BH_4)_2$ 를 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 의 Ar 기체 상태에서 30분 동안 열분해 시킨 후에 Fig. 4 XRD 분석을 해본 결과 Zn와 NaCl이 관찰되었다. 이 결과 $Zn(BH_4)_2$ 는 아래와 같이 분해되는 것을 알 수 있다.



TGA분석으로 얻은 무게감소량은 약 12%로 $Zn(BH_4)_2$ 와 NaCl에 존재하는 boron과 수소가 모두 기체상태로 방출된다고 가정했을 때의 이론적인 무게 감소량인 14%와 거의 비슷한 결과를 얻었다. 여기에서 2%의 차이는 기계 화학반응 과정에서 $Zn(BH_4)_2$ 가 분해되어 borane gas가 생성되면서 발생하는 것으로 예상된다. Fig.4에서 4시간동안 기계 화학반응을 시킨 경우 실제로 5%의 무게감소가 발생하여 반응시간이 길어질 경우 반응하는 동안 상당량의 $Zn(BH_4)_2$ 가 분해되어 borane gas가 생성되어 전체 무게감소량이 줄어드는 것을 볼 수 있다.

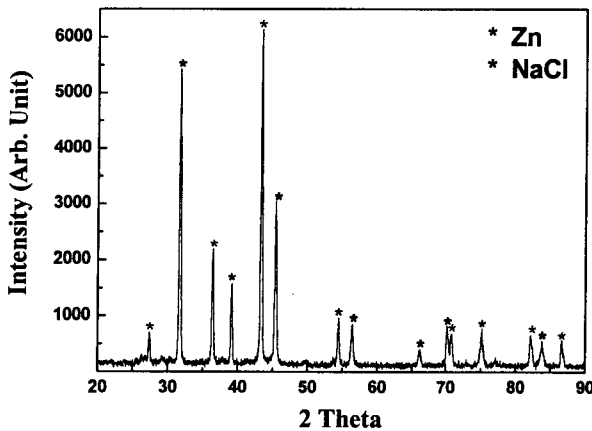


Fig. 4. XRD of $Zn(BH_4)_2$ treated Ar gas at $140\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min.

4. 결론

이전에 $Zn(BH_4)_2$ 의 열분해 특성에 대한 연구 결과를 살펴보면 1996년에 Mikheeva는 $Zn(BH_4)_2$ 가 ZnH_2 와 borane으로 분해된다고 발표하였고⁶ 2004년 Edward⁵는 각각 Zn, boron, H_2 로 분해된다고 발표한 바 있다. 그러나 본 연구에서는 이와 다른 $Zn(BH_4)_2$ 의 열분해 특성을 확인하였다. 기계 화학적인 방법으로 $Zn(BH_4)_2$ 를 합성하였고, XRD와 FT-IR로 $Zn(BH_4)_2$ 를 확인하였다. TG/MS, DSC 분석을 통하여 $Zn(BH_4)_2$ 의 열분해 특성을 조사해본 결과 $Zn(BH_4)_2$ 는 $85\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 사이에서 borane과 H_2 로 분해된다. 이것으로 $Zn(BH_4)_2$ 의 수소의 저장과 방출 과정은 비가역반응이라는 것을 알 수 있다.

5. 참고문헌

- (1) Mikheevq, N. N. Maltseva, and L. S. Alekseeva, Zh. Neorg. Khim., 1968, 13, 1303.
- (2) Myakishev, K. G., Gorbacheva, I. I., Potapova, O. G., Volkov, V. V. Seriya Khimicheskikh Nauk, 1989, 4, 50-56.
- (3) H. I. Schlesinger, University of Chicago, Navy Contract No. N173-S-9820, 1945-1946.
- (4) Tobin J. Marks., John R. Kolb. Chemical Reviews, 1977, Vol. 77, No. 2, 263.
- (5) Metal hydride synthesis and a fuel cell using metal hybrids for hydrogen storage. International Application Number : PCT/GB2004/001579.
- (6) Mal'tseva, N. N., Kedrova, N. S., Gorobinskii, L. V. Russian Journal of Coordination Chemistry, 1996, 22(10), 697-699.