

## Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 분말의 합성과 열분해 특성

전은, 조영환

한국과학기술연구원, 나노재료연구센터

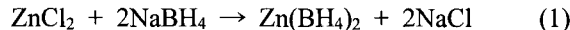
### Synthesis and thermal decomposition of Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Eun Jeon, YoungWhan Cho

Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology  
P.O. Box 131, Seoul 130-650, Republic of Korea

#### Abstract

Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(8.4 wt% theoretical hydrogen storage capacity powders have been successfully synthesized by mechanochemical reaction from mixtures of ZnCl<sub>2</sub> and NaBH<sub>4</sub> powders in a 1:2 molar ratio in different times.



Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> powders were characterized by X-ray diffractometry(XRD), and Fourier Transform Infrared spectrometry(FT-IR). The thermal stabilities of Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> powders were studied by Differential scanning calorimetry(DSC), Thermogravimetry analysis(TGA), and Mass spectrometry(MS). Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 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<sub>4</sub>)<sub>2</sub> thermally decomposes to release borane and hydrogen gas between about 85 and 150 °C

**주요기술용어** : zinc borohydride, complex metal hydride, hydrogen storage material, mechanochemical reaction, thermal decomposition

## 1. 서 론

현재 주된 에너지원으로 사용하고 있는 화석 연료의 경우 연소 중에 여러 가지 환경 유해 가스를 배출할 뿐만 아니라 자원이 고갈되는 현상

† Corresponding author : thchocontrolmyself@msn.com

이 예측되고 있어 새로운 에너지 자원의 확보가 시급한 실정이다. 그중에서 수소저장물질은 대체 에너지로서 관심이 대상이 되고 있다. 수소는 상온, 상압에서 기체로 존재하기 때문에 체적 당 에너지 밀도가 낮고 저장, 운반이 불편하다는 문제점을 가지고 있기 때문에 사용하기 편리하고 경제적인 수소저장기술을 개발하기 위한 연구가 지속적으로 수행되어 왔다. 수소저장기술은 압축기

체 저장법, 액체수소 저장법, 고체수소저장소재를 이용하는 방법 등으로 분류할 수 있다. 압축기체 저장법은 일반적으로 사용되는 방법이지만 저장 밀도가 낮은 단점이 있으며, 액체수소 저장법은 압축기체 저장법에 비해 저장밀도는 크지만 수소를 액화점인 -253 °C 이하로 낮추어 저장시켜야 하므로 많은 에너지가 소모되며, 저장 과정에서 기화되지 않도록 단열성이 우수한 극저온 용기를 사용해야 하는 문제점이 있다. 이에 비하여 고체수소저장소재를 이용하는 방법은 저장밀도가 크며 저장 과정에서 에너지 손실이 상대적으로 작은 장점을 가지고 있다. 따라서 이 분야에 대한 관심이 증가하고 있다.

고체수소저장소재로서 대표되는 물질로는 metal borohydride가 있다. Borohydride는 환원제로 잘 알려져 있으며 유기, 무기화학 분야에서 많이 사용되어져 왔다. 최근에 borohydride는 그들의 높은 수소저장용량 때문에 수소저장물질로서 관심을 받고 있다. 예를 들어 NaBH<sub>4</sub>는 10.8 wt%의 수소저장용량을 가지고 있으며, LiBH<sub>4</sub>는 18.4 wt%의 수소저장용량을 가지고 있다. 그러나 이들 물질은 수소를 방출시킬 수 있는 분해온도가 높다는 단점을 가지고 있다.

Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>는 8.4 wt%의 높은 수소저장 용량을 가지고 있으며, 100°C 이하의 낮은 온도에서 분해된다는 점에서 수소저장물질로서 이상적인 조건을 가지고 있다. Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>는 유기화학에서 환원제로서 많이 사용되어 왔으며 일반적으로 유기용매를 이용한 합성법<sup>1)</sup>으로 만드나 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 분해시키지 않고 용매를 완전히 제거하기가 매우 어렵고, 합성과정이 복잡한 단점을 가지고 있다. 최근 간단하고 효과적인 기계 화학적인 방법으로 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 합성하는 연구가 이루어져왔다.<sup>2,3)</sup> 그러나 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 열분해 특성과 반응의 가역성에 대해서는 명확히 제시되어 있는 연구결과가 없으므로 본 연구에서는 기계 화학적인 방법으로 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 합성하여 열분해 특성을 알아보고 수소의 저장과 방출 과정이 가역적으로 일어날 수 있는지에 대한 가능성을 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시약 및 기기

99% NaBH<sub>4</sub>는 Aldrich에서, 98% ZnCl<sub>2</sub>는 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 200B6모델을 사용하였다.

### 2.2 합성과정

물을 제거하기 위해 100 °C에서 2일 동안 vacuum oven에서 건조시킨 ZnCl<sub>2</sub>(5mmol, 0.68g)와 NaBH<sub>4</sub>(10 mmol, 0.38 g)를 ball mill jar에 넣고 0.5 h~2.0 h까지 30분 간격의 시간 차이를 두고 합성했다. 이 과정은 모두 Ar 상태의 glove box에서 이루어지고, O-ring으로 밀봉하여 반응 과정에서 외부 공기를 완전히 차단하였다. XRD, TGA, MS, DSC 분석을 위한 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 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(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 확인

0.5 시간동안 밀링한 시료의 XRD 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 반응물인 ZnCl<sub>2</sub>와 NaBH<sub>4</sub>는 대부분 사라지고, 새로운 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2)</sup>와 NaCl이 형

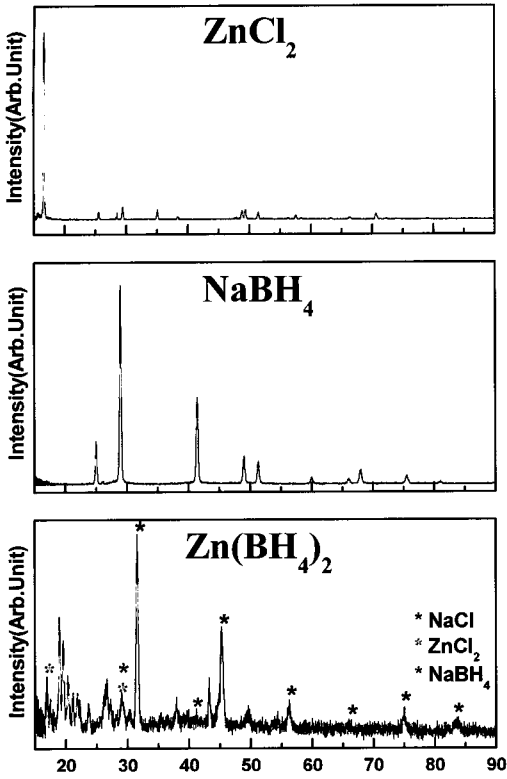


Fig. 1. XRD of the  $Zn(BH_4)_2$  after ball mill for 0.5 hours.

성되었음이 확인되었으나 반응하지 않고 남아있는 소량의  $ZnCl_2$ 와  $NaBH_4$ 도 관찰되었다. Fig.2의 FT-IR을 분석한 결과  $NaBH_4$ 에서는  $1050 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $T_2$  symmetry type의  $BH_2$ 의 deformation peak이 나타나고  $Na-H$ 의 stretching peak은  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T_2$  symmetry type의  $B-H$  stretching peak 은  $2260 \sim 2350 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다.

bidentate 구조를 가지는  $Zn(BH_4)_2$ 의 bridge  $B-H(1650 \sim 2150 \text{ cm}^{-1})$ , terminal  $B-H(2400 \sim 2600 \text{ cm}^{-1})$ 의 새로운 peak을 확인하였다<sup>4,5)</sup>.  $BH_2$ 의 deformation peak은  $1050 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $Zn-H$ 의 stretching peak은  $1402 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. XRD와 FT-IR 분석결과  $Zn(BH_4)_2$ 가 합성

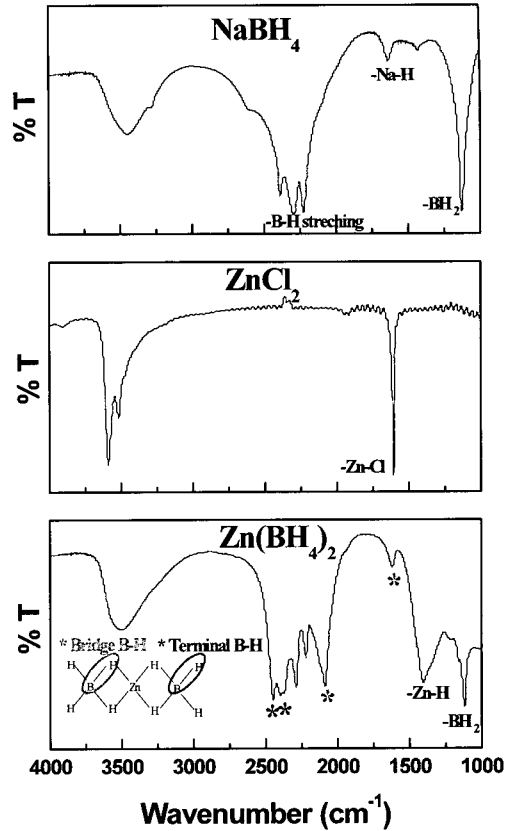


Fig. 2. FT-IR spectrum of the  $Zn(BH_4)_2$  after ball mill for 0.5 hours.

되었다는 것을 확인하였다.

### 3.2 열분해 특성

0.5시간 동안 기계 화학적 방법으로 합성한  $Zn(BH_4)_2$ 의 열분해 특성을 알아보기 위해 TG/MS, DSC 분석을 하였다.

Fig.3에서 TGA와 수소의 MS 결과를 보면 전체 무게감소는  $-12.07 \%$ 이며, 무게 감소가 일어나는 곳에서 수소가 발생하는 것을 관찰 할 수 있다. 따라서  $Zn(BH_4)_2$ 는 열분해 되어 수소기체를 발생시킨다는 사실을 확인하였다.

Fig.3의 DSC 결과 2개의 흡열 peak이 관찰되었으며 그 중 첫번째 peak는  $85 \sim 103 \text{ }^\circ\text{C}$ , 두번째

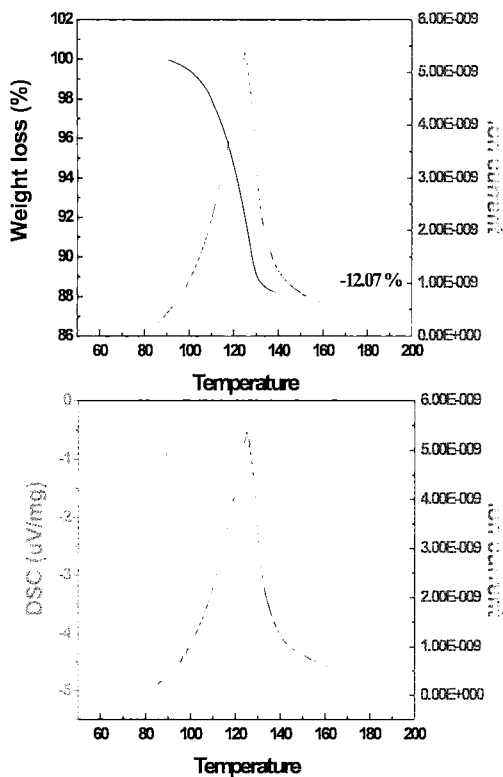


Fig. 3. TG/MS of H<sub>2</sub>, TG/DSC, and DSC/MS of H<sub>2</sub> data of the thermal decomposition of Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> after ball mill for 0.5 hours. (black line : TG, red line : DSC, and blue line : MS of H<sub>2</sub>.)

peak는 100~150 °C 에서 관찰되었다. DSC와 TGA를 비교해 보면 첫 번째 peak의 위치에서 무게변화가 거의 발생하지 않는 것을 알 수 있다. 반면에 두 번째 위치와 TGA의 무게감소 범위가 겹치는 것으로 보아 DSC의 두 번째 peak는 수소가 발생될 때의 흡열 peak이라는 것을 알 수 있다.

무게 감소를 동반하지 않는 DSC의 첫 번째 peak이 어떤 반응과 관련된 것인지 확인하기 위해 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 10 k/min으로 103도 까지 온도를 올린 후 다시 5 k/min으로 70도까지 온도를 내리는 방법으로 reverse scanning DSC를 측정해 보

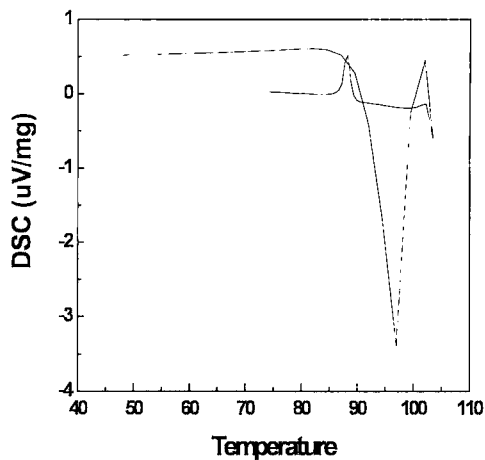


Fig. 4. Reverse scanning DSC of Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> after ball mill for 0.5 hours.

았다. Fig 4.에서 첫 번째 흡열반응에 대응하는 발열반응이 있는 것으로 보아 이것은 무게변화를 동반하는 않는 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 의 상변화 반응이라는 것을 알 수 있었다. 따라서 첫 번째 DSC peak는 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 상변화를 나타내는 것이라고 확인하였다.

Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>가 열분해 될 때 수소기체 이외에 다른 물질이 나오는 것을 확인하기 위해 MS 분석한 결과 borane 기체가 발생하여 나오는 것을 Fig. 5.에서 확인할 수 있다. TGA와 borane 기체의 MS를 비교한 결과 무게감소가 일어나는 곳에서 borane 기체가 발생하는 것을 확인하였고, DSC와 대응해서 살펴본 결과 DSC의 첫 번째 위치, 즉 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>가 액체상에서 고체상으로 상변화하는 위치에서 이미 소량의 borane 기체가 발생되어 나오는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 이 borane 기체의 분자량을 분석한 결과 DSC의 첫 번째 위치에서는 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 발생량이 많고 DSC의 두 번째 위치에서는 B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>의 양이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. Borane gas의 방출을 더 명확히 확인하기 위해서 합성된 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 90 °C의 Ar 기체 상태에서 30분 동안 열분해 시킨 후에

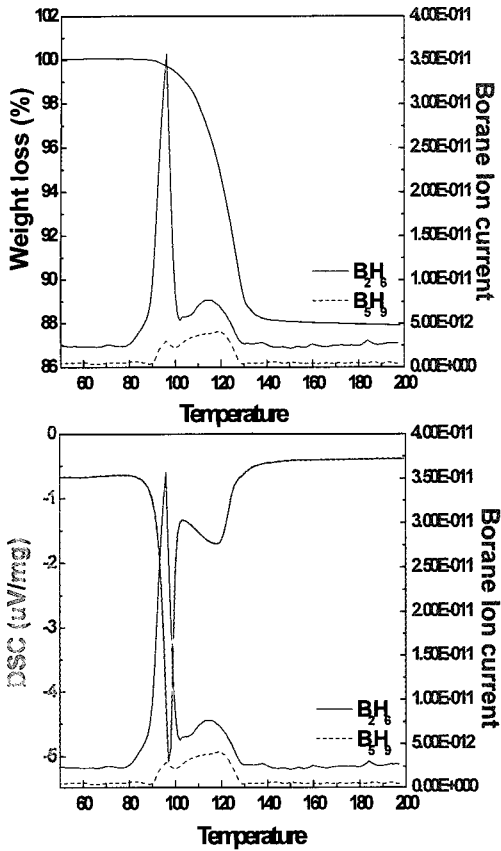


Fig. 5. TG/MS of borane, and DSC/MS of borane data of the thermal decomposition of  $Zn(BH_4)_2$  after ball mill for 0.5 hours. (black line : TG, red line : DSC, and blue line : MS of borane.)

Inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP)를 측정 한 결과 -4.67%의 Boron 질량감소가 일어나는 것이 관찰되었다. 따라서 boron은 borane 기체상태로 방출되어 무게가 감소한 것이고  $Zn(BH_4)_2$ 는 열분해 하여 borane gas를 방출한다는 것을 MS와 ICP 분석을 통해서 확인할 수 있었다.

$Zn(BH_4)_2$ 가 열분해 된 후에 수소기체와 borane 기체 이외에 어떤 다른 생성물을 형성하는지 확인하기 위해  $Zn(BH_4)_2$ 를 각각 90도와 150도에서

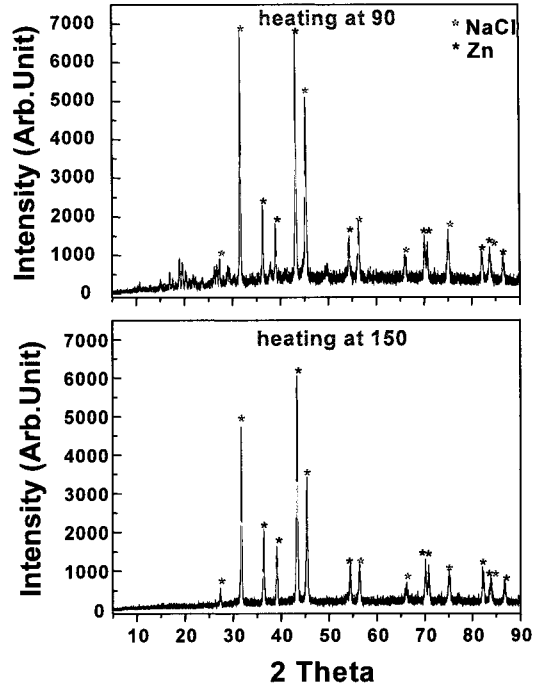
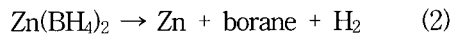


Fig. 6. XRD of  $Zn(BH_4)_2$  treated Ar gas after thermal decomposition at 90 °C and 150 °C for 30 min.

30분 동안 열분해 시킨 후에 XRD를 측정 한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이결과 90도에서 분해시킨 경우 아직 분해되지 않은  $Zn(BH_4)_2$ 의 peak와 NaCl이 관찰되었고, 그 이외에 free Zn의 peak이 관찰되었다. 150도에서 분해시킨 경우  $Zn(BH_4)_2$ 는 분해되어 사라지고 기존에 존재하던 NaCl과 새로 생긴 free Zn이 관찰되었다. 이결과  $Zn(BH_4)_2$ 는 열분해 되어 수소기체와 borane 기체를 발생시키고 결국엔 free Zn가 남는 것을 확인할 수 있다.



TGA분석으로 얻은 무게감소량은 Fig. 7 에서도 알 수 있듯이 약 12 %로 합성된  $Zn(BH_4)_2$ 와 NaCl mixture에 존재하는 boron과 수소가 모두 기체상태로 방출된다고 가정했을 때의 이론적인

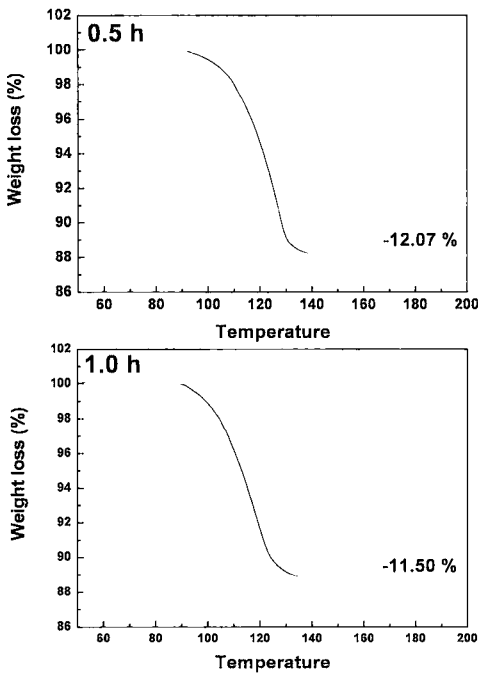


Fig. 7. TGA data of the thermal decomposition of Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> for different milling times.

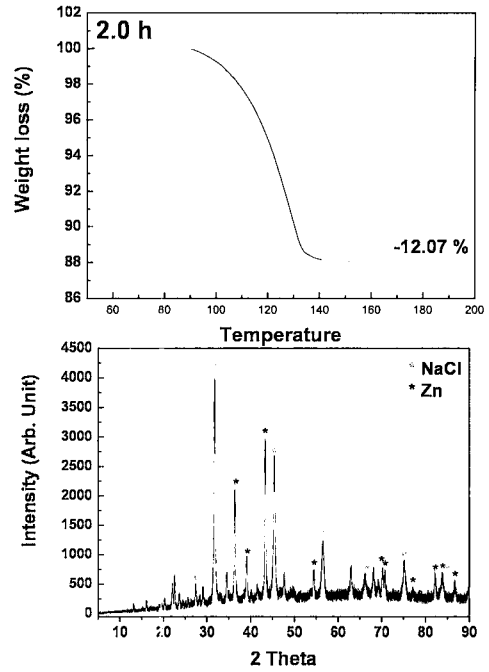


Fig. 8. XRD of Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> past 2 months after synthesis.

무게 감소량인 14 %와 거의 비슷한 결과를 얻었다. 여기에서 2 %의 차이는 기계 화학반응 과정에서 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>가 분해되어 borane gas가 생성되면서 발생하는 것으로 예상된다.

기계화학적 방법으로 합성한 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 상온의 glove box 안에서 2달 동안 보관한 후에 XRD 분석을 해 본 결과 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>가 일부 분해되어 free Zn의 peak이 생기는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>가 상온에서도 분해될 수 있는 매우 불안정한 물질이라는 것을 알 수 있다. 기계화학적 합성법으로 0.5h 동안 반응시킨 Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 H<sub>2</sub>O에서 분해시킨 후 XRD 분석을 해 본 결과 hexagonal 구조를 가진 free Zn의 peak 만을 얻을 수 있었다. borane과 H<sub>2</sub> 기체는 분해되고 NaCl은 물에 녹아 제거되어 결국엔 Zn만이 남아있다는 것을 다시 한번 확인할 수 있었다.

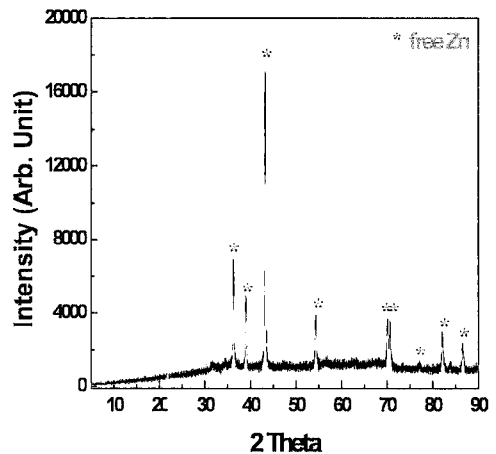


Fig. 9. XRD of Zn(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> after decomposition in H<sub>2</sub>O

#### 4. 결 론

기계 화학적인 방법으로  $Zn(BH_4)_2$ 를 합성하였고, XRD와 FT-IR로  $Zn(BH_4)_2$ 를 확인하였다. TGA, MS, DSC 분석을 통하여  $Zn(BH_4)_2$ 의 열분해 특성을 조사해 보았다. TGA 분석결과  $Zn(BH_4)_2$ 는 열분해 되어 borane과  $H_2$  기체가 생성되고 이로 인해 약 -12 % 정도의 무게 감소가 발생하였다. DSC 분석결과 2개의 흡열 반응이 관찰되었고 첫 번째 흡열반응은  $Zn(BH_4)_2$ 의 상변화 반응이며, 두 번째 흡열반응은  $Zn(BH_4)_2$ 는 가 분해되어 borane과  $H_2$  기체, 그리고 free Zn를 생성하는 반응이다. borane과  $H_2$  기체의 발생은 MS와 ICP 분석으로 확인하였고, free Zn는  $Zn(BH_4)_2$ 를 완전히 열분해 시킨후에 XRD를 통해 확인하였다. 이것으로  $Zn(BH_4)_2$ 의 수소의 저장과 방출 과정은 비가역반응이라는 것을 알 수 있다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Mikheevq, N. N. Maltseva, and L. S. Alekseeva, Zh. Neorg. Khim., Vol. 13, 1968, p. 1303.
- 2) Myakishev, K. G., Gorbacheva, I. I., Potapova, O. G., Volkov, V. V. Seriya Khimicheskikh Nauk, Vol. 4, 1989, pp. 50-56.
- 3) H. I. Schlesinger, University of Chicago, Navy Contract No. N173-S-9820, pp. 1945-1946.
- 4) Tobin J. Marks., John R. Kolb. Chemical Reviews, Vol. 77, No. 2, 1977, p. 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, Vol. 22, No. 10, 1996, pp. 697-699.