한국수소 및 신에너지학회 논문집(2008. 8), 제19권 제4호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2008. 8), Vol. 19, No. 4, pp. 299~304

수소 발생을 위한 암모니아 보레인의 열분해

이지홍*, 이현주**, 안병성**, 김창수**†
*성균관대학교 화학공학, **한국과학기술연구원 청정에너지 연구센터

Thermal Decomposition of Ammonia Borane for H_2 Release

JIHONG LEE*, HYUNJOO LEE*, BYOUNGSUNG AHN**, CHANGSOO KIM**†
*School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan Univ.
300 Cheoncheon-dong, Jangan-gu, Suwon, 440-746 Gyeonggi-do, Korea
**Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology.
39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, 136-791 Seoul, Korea

ABSTRACT

Thermal decomposition of Ammonia Borane have been investigated with various analytical methods including TGA, TP-MS, DSC. By-products such as aminoborane and borazine were identified during hydrogen release by TGA, TP-MS analysis. H_2 release amount was measured at each temperature isothermally, which resulted in 7 wt% H_2 release at 130°C. Moreover, higher temperature enhanced hydrogen release kinetics leading to shortened induction period from 20 min at 95°C to 0 min at 130°C. Melting and decomposition at close temperature (4°C difference) caused the formation of thin foam during hydrogen release. Suppression of by-products and thin foam formation during hydrogen release is suggested as critical issues to realize chemical hydrogen storage system with ammonia borane.

KEY WORDS : ammonia borane (암모니아 보레인), thermal decomposition (열분해), chemical hydrogen storage (화학적 수소저장), H_2 release (수소 발생)

1. 서 론

미래 청정 에너지 저장 수단으로 제시되고 있는 수소 이용의 현실화를 위하여 해결해야할 난제들 중에서 안전하고 효과적인 수소의 저장이 주요 선결과제로 제시되고 있다. 수소 저장시스템 개발의 가시적인 목표로는 수송용 연료 대체를 위하여 기존 가솔린 연료탱크와 동일한 중량, 부피, 운행거리를 가지는 수소저장시스템을 구현하는 것으로 현재 전 세계적으로 다양한 연구가 진행되고 있다. 대표적인 방법으로는 압축탱크, 액화수소, 금속수소화물, 흡착법, 수소저장 화합물 등이 있다. 이 가운데 미국에너지부 (DOE) 2015년 최종 저장 목표인 9 wt% 수소저장 시스템 용량을 충족시킬 수 있는 방법으로는 현재 화학적인 수소저장법이 가장 근접해 있다.

†Corresponding author : mizzou333@kist.re.kr

화학적 수소저장 물질은 화학적 결합을 통하여 수소가 저장되어 있으므로 물리적 결합인 압축 및 액화의 방식보다 높은 밀도의 수소저장 능력을 보이며, 낮은 압력의 시스템 구현이 가능하므로 요구되는 시스템의 무게 또한 감소될 수 있다. 이러한 화학적 수소 저장 후보 물질 가운데 수소함유량이 19.5 wt%로 가장 높은 암모니아 보레인 (NH_3BH_3)을 이용한 화학적 수소저장 시스템 구현이 다양하게 연구되고 있다[1].

암모니아 보레인은 C_2H_6와 같은 전자수를 가지는 분자구조이지만, 강한 극성과 분자간 인력(전기음성도 B-2.04, N-3.04)으로 인하여 상온에서 Fig. 1에서 보는 바와 같이 안정한 흰색의 결정질 고체로 존재한다. 수소 저장물질로 이용될 경우 온도 조정을 통하여 필요시 수소를 발생할 수 있으므로 액화 및 압축탱크와는 달리 초저온, 고압이 요구되지 않는다. 또한 수소 발생온도가 일상적인 온도보다는 높아 운송 및 보관에서 수소발생으로 인한 위해는 발생하지 않는 것이 장점이 될 것이다.

분자 구조 상 $H^{\delta+}$와 $H^{\delta-}$를 동시에 가지고 있는 암모니아 보레인은 상대적으로 낮은 온도에서 분해되어 수소를 발생하게 된다. 열분해를 통한 수소 발생과정은 아래 식(1)-(3)에서 보이는 바와 같이 암모니아 보레인으로부터 aminoborane (NH_2BH_2)을 거쳐 iminoborane (NHBH)에 이르게 되며, 최종적으로는 세라믹형태의 boron nitride (BN)가 되며, 그 과정에서 수소가 발생하게 된다. 이때 생성되는 NH_2BH_2, NHBH, BN는 보론 화합물의 특성상 고분자의 형태를 지니는 것으로 보고된다[2].

$$NH_3BH_3 \rightarrow NH_2BH_2 + H_2 \quad (1)$$

$$NH_2BH_2 \rightarrow NHBH + H_2 \quad (2)$$

$$NHBH \rightarrow BN + H_2 \quad (3)$$

열분해 과정은 위 식에서 보는 것과 같이 monomer의 연속적인 반응으로 진행되는 것이 아니라, 고체의 열분해 후 고체와 기체가 생성되는 반응의 특이성과 열분해 과정 중 반응물의 상변화로 인한 기포의 생성, 발생되는 수소로 인한 light monomeric compound의 비산과 같은 다양한 현상이 발생하게 된다.

Fig. 1 Ammonia-borane (NH_3BH_3, Aviabor)

본 논문에서는 암모니아 보레인의 열분해 과정의 특성과 수소발생량에 대한 연구결과를 제시하며, 이를 바탕으로 향후 실질적인 수소저장 시스템 구현을 위한 해결과제에 대하여 논하고자 한다.

2. 실 험

2.1 암모니아 보레인

실험에 사용된 암모니아 보레인은 Aviabor (Russia, 100 %)사에서 구입하였으며, 구매한 시료는 별도의 처리없이 사용하였다.

2.2 분석

온도에 따른 물질의 무게 변화를 분석하기 위하여 TGA (thermogravimetric analysis, TGA 2050, TA instruments)를 이용하여 50 ml/min의 질소분위기에서 4.549 mg의 암모니아 보레인 시료를 이용하여 1°C/min 의 승온조건으로 25°C에서 500°C까지의 무게 변화를 측정하였다.

flow rate 65.0 ml/min의 헬륨분위기에서 1°C/min의 조건으로 승온과정에서 발생하는 기체

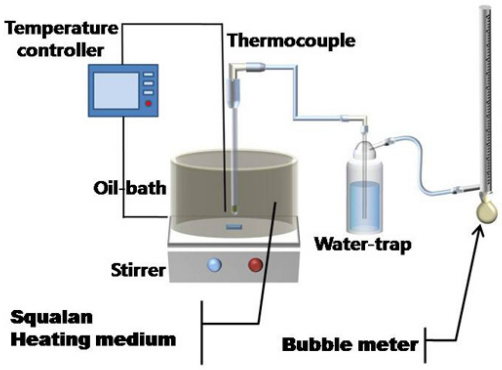

Fig. 2 Schematic of volumetric measurement apparatus

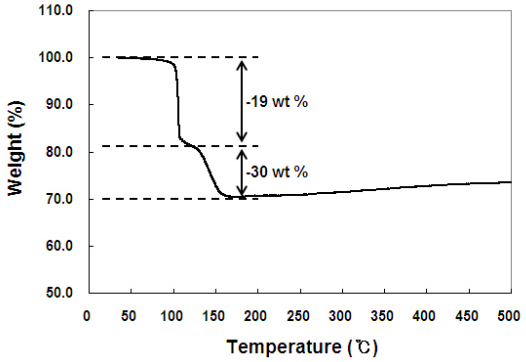

Fig. 3 TGA curve about temperature dependence of weight loss for thermal decomposition of ammonia borane : heating rate 1°C/min

생성물의 성분을 분석하기 위하여 TP-MS (temperature programmed mass spectroscopy, PFEIFFER vacuum prisma)를 이용하였다. Furnace 내부에 암모니아 보레인을 위치한 후 50 °C에서 500 °C 사이에서의 기체생성물을 분석하기 위하여 연결된 MS의 scanning mode 상태에서 발생되는 모든 기체를 모니터링하였다.

열분해과정에서 발견되는 상변화를 측정하기 위하여 DSC (differential scanning calorimeter, DSC 2010, TA instruments)를 이용하여 0.7880 mg 암모니아 보레인의 1°C/min의 승온조건으로 온도에 따른 열의 출입량을 50 ml/min의 질소분위기에서 측정하였다.

2.3 수소발생량 측정

온도에 따른 수소발생량을 정량적으로 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 장치를 이용하였다. 이 장치는 온도 조절을 위하여 squalan을 열전달매체로 사용한 oil-bath 내부에 암모니아 보레인 (0.05g, 1.62mmol)이 들어있는 10mm 튜브를 설치하고, 생성되는 가스 중에서 수소 이외의 물질을 분리하기 위하여 water trap을 설치한 후 trap을 통과한 기체의 시간대별 부피변화를 bubble meter (burette)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열분해 반응 생성물

온도에 따른 암모니아 보레인의 무게변화를 측정한 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 125°C에서 19 %의 무게 감소를 보였으며, 그 후 온도가 상승함에 따라 서서히 무게가 감소하여 170°C에서 30 %의 무게 감소를 보이며 그 후로는 온도 상승에도 불구하고 무게변화는 보이지 않았다.

열분해의 결과 발생되는 기체물질이 식 (1)-(3)에서 보는 바와 같이 순수한 수소만으로 구성될 경우 최대 19.5 wt%의 무게 감소가 가능할 것이다. 하지만, Fig. 3의 결과에서는 30 %의 무게감소가 나타나므로 이는 수소 이외의 물질이 기상으로 발생한다는 것을 의미한다.

수소 이외의 분해결과물의 성분을 분석하기 위하여 TP-MS를 이용하여 같은 승온조건인 1 °C/min으로 측정한 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 수소이외의 물질이 생성함을 알 수 있었다. m/z 25, 26, 27, 28, 29 모두 같은 형태의 peak으로 측정되었으며 (대표적으로 m/z 26만 나타냄), 이는 monomeric aminoborane (NH_2BH_2)의 생성결과로 볼 수 있으며, m/z 80의 경우 borazine ($N_3B_3H_6$, cyclic iminoborane)이 생성됨을 알 수 있다.
수소와 비교하였을 때 상대적인 intensity는 매우

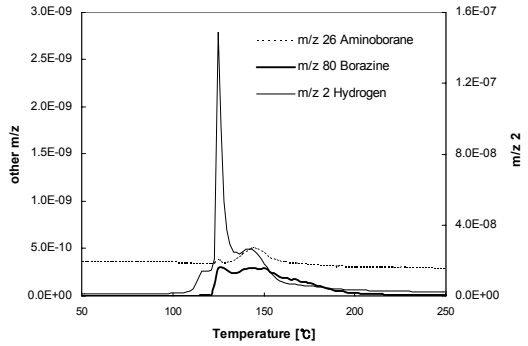

Fig. 4 TP / MS investigations to characterisation of released gas phase : heating rate 1°C/min

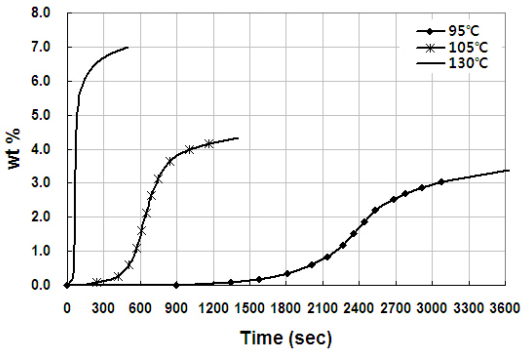

Fig. 5 Evolved H_2 wt% of thermal decomposition of ammonia borane at isothermal temperatures between 95 and 130 °C

적으나, 높은 분자량으로 인해 무게변화에 미치는 영향은 크다고 볼 수 있고, 그 결과가 Fig. 3 TGA spectrum에 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

위에서 보인 TGA와 TP/MS의 결과를 바탕으로 온도에 따른 열분해 생성물을 살펴본다면, 100 - 120°C의 TGA 무게감소 구간에서는 대부분의 생성물이 수소이며, borazine 또한 생성됨을 알 수 있다. 120 - 150°C 구간의 TGA 무게 감소는 수소, aminoborane, borazine이 모두 생성됨을 알 수 있다.

끓는점이 낮은 기체의 발생은 위 두 분석을 통하여 그 성분을 확인하였으며, 고체상으로 존재하는 물질의 경우는 XRD분석 결과 반응 전 결정구조를 가졌던 암모니아 보레인이 비정질의 polymeric 형태의 구조를 가지는 물질로 변화되었음이 확인되었다.

3.2 온도에 따른 수소발생량

암모니아 보레인의 열분해 과정에서 발생하는 수소의 정량적인 분석은 앞서 설명한 Fig. 2 의 장치를 이용하였다. Water trap을 통하여 끓는점이 55°C 인 borazine은 포집되었으며, 고온에서 수소와 함께 비산되는 하얀 분말형태의 물질 또한 water trap을 거치면서 부피측정에 포함되지 않았다. 이 하얀 분말의 경우 고온에서 급속한 열분해 시 생성되는 light monomeric aminoborane이 수소 발생과 더불어 비산하는 것으로 여겨진다.

Fig. 5 는 등온조건에서 온도에 따른 수소발생량을 시간대별로 측정하여 나타내었다. 95 °C의 경우 초기 induction period가 20분 정도 존재하며 그 후 18분 정도까지 수소발생량이 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 auto catalytic reaction의 형태는 모든 온도에서 보였으나, 105°C에서는 induction period가 5분, 130°C에서는 거의 존재하지 않는 차이를 보였다. 이는 고체상의 분해에서 일반적으로 발견되는 현상으로 초기 분해반응을 위한 고체상의 nucleation에 요구되는 시간이다[3,4].

이러한 고체상의 nucleation 기간의 최소화를 위한 다양한 시도를 통해 열분해 온도의 강하 및 수소발생량 증가를 가져올 수 있을 것이다. 현재 이온성 액체[5], 촉매[6] 등을 이용하여 nucleation에 소요되는 induction period 구간을 줄이고 있다. 하지만, 이러한 첨가제의 사용은 시스템의 무게 증가 및 사용 후 재생과정에서 분리공정을 필요로 하게 되어 전체적인 효율 및 경제성 면에서는 다양한 검토가 필요하다.

수소 발생량 측면에서는 95°C에서 3.3 wt%, 105 °C에서는 4.3 wt%, 130°C의 경우 7 wt%의 수소가 발생하였다. 130°C 이상 고온에서의 급속한 수소 발생은 bubble meter를 이용한 시간별 발생량 측정에 한계를 가져와 측정할 수 없었다. TGA 및

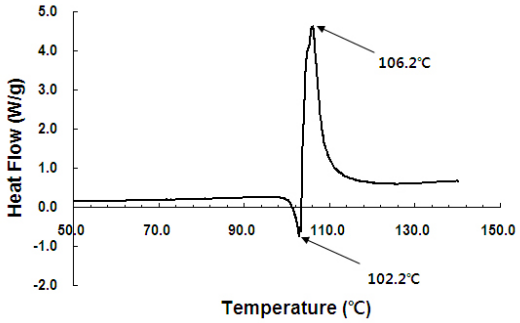

Fig. 6 DSC curves of thermal decomposition of ammonia borane : heating rate 1 °C/min

TP-MS의 결과를 바탕으로 본다면 더 높은 온도에서 더 많은 양의 수소 발생이 가능함을 추론해 낼 수 있다. 또한, 수소 발생 속도를 보면 130°C의 경우 5분 이내에 발생가능한 대부분의 수소가 발생함을 알 수 있다.

3.3 상변화와 열분해

암모니아 보레인의 열분해 시 하얀색의 거품이 발생하고 열분해 후 거품형태의 고체가 얇은 막의 형태로 존재함을 볼 수 있다. 이것은 열분해와 상변화가 거의 동시에 일어나서 나타난 결과로 여겨진다. 암모니아 보레인의 상변화를 측정하기 위하여 DSC를 측정한 결과 Fig. 6 에서 보는 바와 같이 102.2°C에서 흡열이 있은 후 106.2°C에서 발열이 있음을 알 수 있다. 이는 102.2°C에서 고체상에서 액체상으로 변한 후 열분해 되어 수소가 발생하는 것으로 해석된다. 4°C의 작은 온도 차이로 인해 실제로는 동시에 변화가 일어나 액상에서 기체가 발생 시 생성되는 거품과 계속적인 분해의 결과로 고체상으로 고정되는 얇은 막의 형태로 나타나는 것이다.

이에 더하여, 이러한 상변화는 앞서 Fig. 5 에서 설명하였던 induction period의 단축의 주요한 요인이 될 것이다. 액상의 유동성은 nucleation을 용이하게 하여 암모니아 보레인의 분해에 의한 수소 발생 속도를 증가시키게 될 것이다.

4. 결 론

암모니아 보레인의 열분해를 통한 수소의 발생 과정은 수소 이외의 부산물인 aminoborane, borazine의 생성을 가져오며, 온도가 증가함에 따라 수소발생량 및 속도가 증가하며 induction period가 감소하는 특성을 보인다. 130°C의 등온 열분해의 경우 5분 이내에 발생가능한 대부분의 수소가 발생되며 7 wt%의 수소발생량을 보인다. 상변화와 분해가 비슷한 온도에서 진행되므로 거품의 발생 또한 암모니아 보레인 열분해의 특이한 점이라 볼 수 있다.

이러한 특성들을 바탕으로 실제 수소저장 시스템 구성 시에는 nucleation을 향상시키기 위한 다양한 시도와 거품의 생성으로 인한 시스템 성능 저감을 줄이기 위한 운전조건 및 시스템 설계가 요구된다.

후 기

본 연구는 신재생에너지기술개발 사업의 일환으로 지식경제부 에너지관리공단의 지원으로 진행되어 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1) Carole Read, Grace Ordaz, Ned Stetson, George Thomas, Jesse Adams, Jim Alkire, Paul Bakke, and Sunita Satyapal, " Hydrogen Storage Session Review," 2007 DOE hydrgoen program merit review and evaluation meeting, 2007.

2) Anna Gutowska, Liyu Li, Yongsoon Shin, Chongmin M. Wang, Xiaohong S. Li, John C. Linehan, R. Scott Smith, Bruce D. Kay, Benjamin Schnid, Wendy Shaw, Maciej Gutowski, and Tome Autrey, "Nanoscaffold Mediates Hydrogen Release and the Reactivity of Ammonia Borane," Angew. Chem. Int. Ed.,

Vol. 44, 2005, pp. 3578-3582.

3) Radu Custelcean and James E. Jackson, "Topochemical Dihydrogen to Covalent Bonding Transformation in $LiBH_4$ · TEA: A Mechanistic Study," J. Am. Chem. Soc., Vol. 122, 2000, pp. 5251-5257.
4) Ashley C. Stowe, Wendy J. Shaw, John C. Linehan, Benjamin Schmid and Tom Autery, "In-situ Solid State ^{11}B MAS-NMR Studies of the Thermal Decomposition of Ammonia Borane: Mechanistic Studies of the Hydrogen Release Pathways from a Solid State Hydrogen Storage Material,", Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 9, 2007, pp. 1831-1836.
5) Martin E. Bluhm, Mark G. Bradle3y, Robert Butterick III, Upal Kusari, and Larry G. Sneddon, "Amineborane-Based Chemical Hydrogen Storage: Enhanced Ammonia Borane Dehydrogenation in Ionic Liquids," J. Am. Chem. Soc., Vol. 128, 2006, pp. 7748-7749.
6) Fangy Cheng, Hua Ma, Yueming Li, and Jun Chen, "$N_{1-x}Pt_x$(x=0-0.12) Hollow Spheres as Catalysts for Hydrogen Generation from Ammonia Borane," Inorg. Chem., Vol. 46, 2007, pp. 788-794.