

NaBH₄를 이용한 암모니아 보란 수소 저장 소재 합성 공정 개발

최호윤 · 박성진 · 정성진 · 백종민 · 송한덕 · 김종수 · 이건종 · 김영래[†]
(주)원익머트리얼즈

Development of Synthesis Process for Ammonia Borane using NaBH₄ as the Hydrogen Storage Materials

HO YUN CHOI, SUNG JIN PARK, SUNG JIN JUNG, JONG MIN BAEK, HAN DOCK SONG,
JONG SOO KIM, KUN JONG LEE, YOUNG LAE KIM[†]

Wonik Materials Co, Ltd., 654-3, Gak-ri, Ochang-eup, Cheongwon-gun, Chungcheongbuk-do, 363-885, Republic of Korea.

Abstract >> Ammonia borane (NH₃BH₃), as a source material for energy generation and hydrogen storage, has attracted growing interest due to its high hydrogen content. We have investigated the synthesis of ammonia borane from sodium borohydride (NaBH₄) and ammonium chloride (NH₄Cl) utilizing a low-temperature process. From our results, we obtained a maximum synthetic yield of 98.2% of ammonia borane complex. The diammoniate diborane (DADB) was detected in about 5~10mol% with in the solid ammonia borane by solid-state ¹¹B-NMR analysis. The synthesized solid ammonia borane products were studied to characterize hydrogen release upon thermal dehydrogenation.

Key words : Ammonia borane(암모니아 보란), Sodium borohydride(NaBH₄), Ammonia(NH₃), Synthesis process(합성 공정), Hydrogen storage(수소 저장)

1. 서 론

붕소수소화물을 이용한 수소저장기술은 차량 탑재형 수소자동차의 상용을 앞당기는 중요한 기술로 간주되어 새로운 붕소수소화물기반 고효율 수소저장 소재의 개발이 절실한 상황이다. 현재 미국이 2015년까지 수소연료자동차 상용화를 목표로 기초연구를 수행하고 있다. 이들은 금속붕소수소화물과 암모니아보란 화합물을 선정하여 이들의 제조법, 수소방출 효율 최적화, 경제적 부산물재생에 대한 연구가 활발

히 진행되고 있다. 암모니아보란과 유사한 붕소수소화나트륨(7.5wt.%)로부터 수소발생을 위한 촉매 및 반응기개발과 소형 연료전지전원에 적용연구 및 재생 연구가 추진되었으며 기술이 확보되었다. 그러나 가솔린연료수준의 성능을 위해서는 붕소수소화나트륨보다 수소저장용량이 큰 암모니아보란 수소저장소재(19.6wt.%)의 연구개발이 반드시 필요하다. 암모니아 보란을 수소 저장물질로 이용될 경우 온도 조절을 통해 필요시 수소를 발행할 수 있으므로 액화 및 압축탱크와는 달리 극저온 또는 고압이 요구되지 않는다. 또한 수소 발생도가 일상적인 온도보다 높아 운송 및 보관에서 수소발생으로 인한 위험성은 발생하지 않는 것이 장점이다¹⁾. 수소발생 후 생성되는

[†]Corresponding author : ylkim@wimco.co.kr

[접수일 : 2014.09.30 수정일 : 2014.10.24 게재확정일 : 2014.10.31]

Copyright © 2014 KHNES

polymeric aminoborane의 재생에 대한 효과적인 방법이 개발될 경우 수소연료전지를 포함한 수소저장 청정에너지원으로 응용 가능성이 열릴 것으로 기대하고 있다^{2,3)}.

최근 다양한 방법에 의한 암모니아 보란을 합성한 연구가 보고 되고 있다. 상업적으로 암모니아 보란은 NaBH₄와 NH₄Cl을 저온(-78℃ 이하)에서 반응시켜 합성하고 있다⁴⁾. Shore와 Bøddeker⁵⁾는 B₂H₆과 NH₃를 반응시켜 암모니아 보란과 Diammoniate diborane (DADB) 혼합물을 합성하는 방법을 제안하였다. 그들은 B₂H₆ 가스를 직접 액상 암모니아와 반응시킬 경우 B₂H₆이 비대칭으로 분열되어 DADB가 합성되며, B₂H₆을 Tetrahydrofuran(THF)에 용해시켜 BH₃·THF착물을 만든 후 액상 암모니아와 반응시킬 경우 B₂H₆이 대칭으로 분열되어 대부분 암모니아 보란이 만들어 진다고 보고하였다. 또한, BH₃·THF착물에 암모니아 가스를 반응시켜 암모니아 보란을 제조할 경우 약 68~76%의 수율을 얻을 수 있다고 보고되었다. 암모니아 보란의 탈수소화 반응에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 일반적으로 암모니아 보란은 열을 가할 경우 화학적으로 결합되어 있는 수소가 방출하는 특성을 갖고 있다. Tom Autrey⁶⁾와 그의 동료들은 암모니아 보란이 열에 의한 탈수소화 되는 과정을 세분화하여 유도과정(Induction period), 결정 핵 형성(nucleation formation), 그리고 성장 반응(Growth reaction)을 거쳐 Polyaminoborane이 형성된다는 메커니즘을 제안했다. 또한 순수한 암모니아 보란 분말에 DADB 일정량을 혼합할 경우 탈수소화 과정 중 유도과정이 단축된다고 보고하였다. 엔지니어 관점에서 암모니아 보란을 이용한 수소발생 시스템을 개선하는 연구가 최근 보고 되고 있다⁷⁻¹⁰⁾.

본 연구에서 NaBH₄와 NH₄Cl을 원료로하여 암모니아 보란을 저온에서 합성하는 시스템을 구축하고, 다양한 합성 조건에 따른 암모니아 보란 합성 수율을 확인하였다. 또한 본 과제에서 구축한 암모니아

보란 합성 시스템은 합성공정과 세정공정을 반복하는 연속 cycle 공정으로 구현하였으며, 1회 암모니아 보란 합성량을 100g 이상으로 설계하여 생산 공정을 적용, 평가하였다. 이 공정을 통해 합성된 암모니아 보란을 B-NMR 분석 결과를 통해 확인하였으며, FT-IR, 및 XRD 분석에서는 암모니아 보란 분말내 불순물 유무를 확인하였다. 암모니아 보란의 수소발생 특성을 평가한 결과 촉매 사용 없이 85℃ 탈수소 반응 조건에서 우수한 수소발생 특성을 보였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 합성 장치 설계 및 구축

NaBH₄과 NH₄Cl을 사용하여 암모니아 보란을 합성하기 위한 공정 시스템을 설계하고 시스템을 구축하였다. Fig. 1(a)에 암모니아 보란 합성 공정을 나타내었다. 암모니아 보란 합성 시스템은 크게 암모니아 보란 합성 부분, 원료공급 부분, 그리고 미반응 가스 처리 scrubber로 구성되었다. 반응기 내부 용량은 10 L로 1회 암모니아 보란 합성량을 100g 이상 되도록 설계하였다. SUS 316 재질의 반응기 상부에 magnetic agitator(Woojin Servo Co. Ltd., Meister 1H9PH200-32)를 설치하여 반응물을 교반할 수 있도록 하였다. NaBH₄와 NH₄Cl분말을 rotary valve(Samyang reduction Gears Co. Ltd., K8G60C)와 정밀저울을 이용하여 일정량을 반응기에 투입하였다. LN₂와 초저온용 control valve(Doosan Valtec, MK-708)를 이용하여 반응기 내부 합성 온도를 -78℃ 유지하였고, 액체정량펌프(Eldex Laboratory Ins., 5986 Optos 3NM)를 이용하여 용매 THF(Tetrahydrofuran) 일정량을 반응기에 공급하였다. 각 반응기 내부의 온도와 압력은 thermal sensor 및 pressure transmitter 설치하여 display panel을 통해서 조절 및 확인할 수 있도록 하였다. 반응기 온도를 저온(-78℃)으로 낮추기 위해서 액체질소를 사용하였고, 초저온용 밸브를 사용하

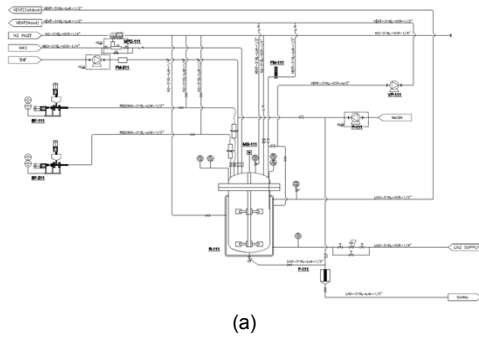


Fig. 1 Schematic diagram (a) and system (b) Ammonia borane synthesis process

여 액체질소가 반응기 외벽 공간에 머물다 외부로 배출되는 방법으로 반응기 온도를 조절하였다. 반응기 하부에 dead volume이 없는 구조의 bottom 밸브를 설치하였다. 암모니아 보란 합성시 발생하는 불순물인 염(NaCl)을 제거하기 위해 시스템 내부에 멤브레인 필터(Paul, pore size: 1.2 μ m)를 통과시킨 후 암모니아 보란 합성물을 획득할 수 있게 하였다. 암모니아 보란 합성 시스템에 대한 Fig. 1(a), (b)에 나타내었다.

2.2 실험 방법

원료는 NaBH₄(Samchun Chemical, 98%), NH₄Cl (Daejeong Chemical, 98%) 및 NH₃(Wonik materials, 99.999%)사용하였고, 용매는 Anhydrous tetrahydrofuran(Sigma-Aldrich, 99.99%)를 별도 정제 공정을 거

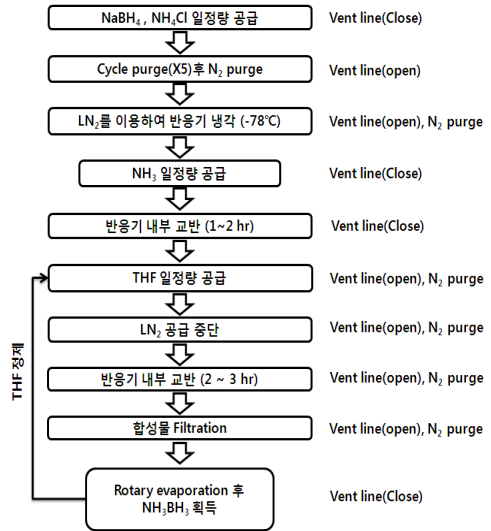


Fig. 2 Flow chart of ammonia borane synthesis process

치지 않고 사용하였다. 암모니아 보란 합성 공정 순서도를 Fig. 2에 나타내었다.

합성온도(-78°C)와 교반속도(200rpm)는 일정하게 하고, 원료인 NaBH₄와 NH₄Cl공급량 및 용매인 NH₃와 THF공급량을 변화시켜가며 암모니아 보란을 합성하였다. 합성 시 생성되는 암모니아 보란 이외의 부산물인 NaCl 물질은 filtration 공정을 통해 제거하였다. 고형물질이 제거된 후 rotary evaporation(Buchi, R-215)을 통해 용매인 THF를 제거한 후 최종 암모니아 보란을 수득하였다. 구축한 시스템을 통한 암모니아 보란 합성 방법에 대한 자세한 설명은 다음과 같다. 먼저 NaBH₄와 NH₄Cl일정량을 rotary valve를 이용하여 반응기에 공급한다. 진공펌프와 질소를 이용하여 cycle purge 하여 line 및 반응기 내부에 잔존하는 수분과 산소를 제거한 후 반응기 내부에 N₂를 흘려주고 반응기 후단 밸브를 열어 반응기 내부를 inert한 분위기로 만들어 준다. 액체질소를 사용하여 반응기 내부 온도를 -78°C로 낮춘 후 반응기 후단 밸브를 잠그고 NH₃ 일정량을 MFC를 통해 5 L/min 유량으로 반응기에 공급한다. Agitator를 이용하여 반응기 내부를 200rpm 속도로 교반하며 용매 THF 일

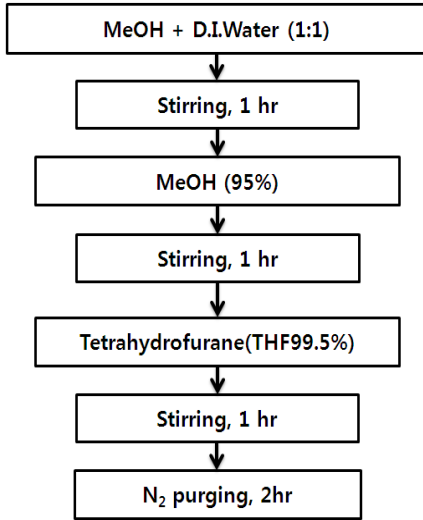


Fig. 3 Purification process of ammonia borane

정량을 반응기에 공급한다. 이때 다시 반응기 후단 밸브를 열고 질소를 공급하여 inert분위기를 만들어 준다. 액화질소 공급을 중단하고 반응기 내부 온도를 서서히 상온으로 올리며 교반해 준다. 합성이 끝난 후 반응기 하단 밸브를 열어 멤브레인 필터를 통과 시킨 후 생성물을 수득한다. 멤브레인 필터로 불순물을 제거한 뒤 rotary evaporator를 이용하여 용매 THF를 제거하고 암모니아 보란 분말을 분리한다. 합성한 암모니아 보란 분말을 진공펌프를 이용하여 4시간 정도 완전히 건조시켜 준다. 생성된 암모니아 보란의 무게를 측정하고 합성한 암모니아 보란을 데시케이터에 보관한다.

Fig. 3에 암모니아 보란 합성 시스템에서의 세정 공정 순서를 나타내었다. 암모니아 보란 합성 시스템의 세정 공정은 반응기 내부에 잔존하는 부산물 NaCl을 제거하고 반응기를 건조하는 것을 목적으로 하였다. Table 1에서 NaCl의 용해도를 확인한 결과 물과 메탄올이 용해도가 각각 360(g/Kg)과 14(g/Kg)로 암모니아 보란 내 잔존하는 염을 제거하기에 적당하다 판단된다. 1차 세정에서 물과 메탄올 1:1(v/v) 혼합액으로, 2차 세정에서 메탄올(95%) 용액으로,

Table 1 Solubility of solvents for NaCl

Solvents	Solubility(g/Kg)
H ₂ O	360
Formamide	94
Glycerin	83
Propylene glycol	71
Formic acid	52
Liquid ammonia	30.2
Methanol	14
Ethanol	0.65
Dimethylformamide	0.4
1-Propanol	0.124
Sulfolane	0.05
1-Butanol	0.05
2-propanol	0.03
1-Pentanol	0.018
Acetonitrile	0.003
Acetone	0.00042

그리고 3차 세정공정에서는 THF 용매로 반응기 내부를 세정하였다. 마지막으로 반응기 내부를 건조하기 위해 질소를 사용하여 2시간정도 흘려주었다.

3. 결과 및 고찰

암모니아 보란 합성 공정 시스템을 이용하여 암모니아 보란을 합성, 제조하였다. 암모니아 보란 합성 시 원료인 NaBH₄의 양은 170g~255g, NH₄Cl의 양은 254g~382g, THF 용매의 양은 4500ml~5000ml, NH₃ gas의 양은 720ml~899ml를 적용하여 암모니아 보란 합성 시 공정의 최적 조건을 찾고자 하였다. 본 실험에서 암모니아 보란 합성 수율이 98.2%로 가장 높게 나온 것을 확인할 수 있었다. 수율은 암모니아 보란 합성 원료인 NaBH₄를 기준으로 최종 수득한 분말 무게를 암모니아 보란 무게로 가정하여 식 (1)로 계산하였다.

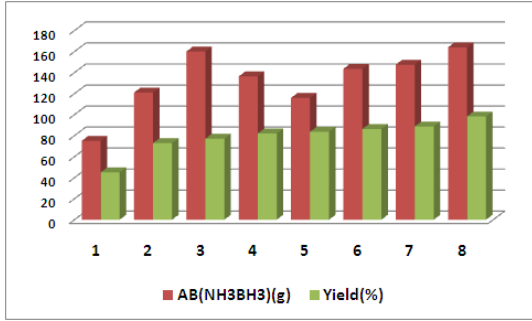
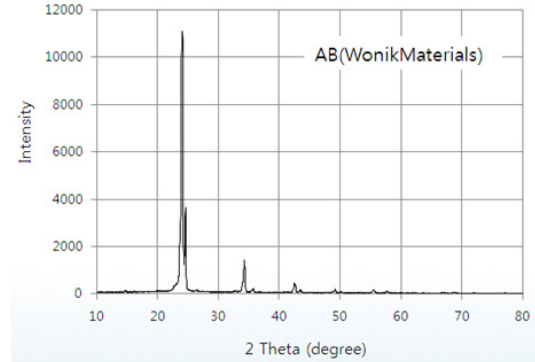


Fig. 4 Yield and produced amount of ammonia borane in this system



(a)

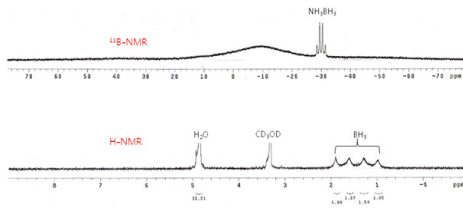


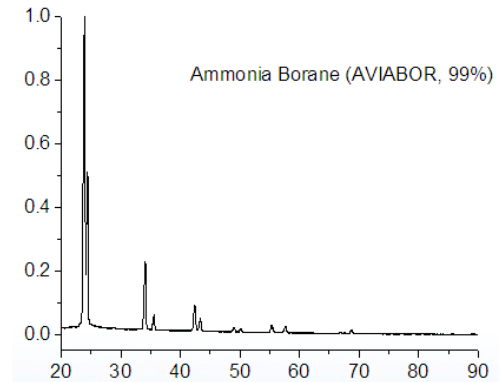
Fig. 5 11B-NMR and H-NMR analysis results of ammonia borane

$$\text{암모니아 보란의 수율(\%)} = \frac{\text{생성된 AB의 무게}}{\text{NaBH}_4 \text{의 무게}} \times 100 \quad (1)$$

Fig. 4는 암모니아 보란 합성량과 수율 결과를 나타낸 것으로 암모니아 보란 합성 수율은 공정 조건에 따라 45.0%에서 98.2%로 다양한 결과를 얻었다.

이렇게 합성된 암모니아 보란의 순도를 분석을 위해 시료를 메탄올에 녹여 11B-NMR을 통해 분석하였다. Fig. 5에 합성한 암모니아 보란의 11B-NMR 및 H-NMR 분석 결과를 나타내었다. 11B-NMR 분석결과 chemical shift(δ) = -30ppm 부근에서 암모니아 보란 peak이 관찰되었다. H-NMR 분석결과 chemical shift(δ) = 1~2ppm 부근에서 4개의 BH₃ peak가 관찰되었으며, 이것으로 암모니아 보란이 합성된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6에 합성한 암모니아 보란(a)과 상용(Aviabor社) 암모니아 보란(b) 분말을 가지고 XRD 분석을 비교한 결과를 나타내었다. XRD 분석결과 합성한 암



(b)

Fig. 6 The XRD analysis results of synthesized ammonia borane in this study (a) and commercial ammonia borane (Aviabor, Russia) (b)

모니아 보란과 상용 암모니아 보란이 정확하게 일치하는 것을 확인할 수 있었고, 기타 NaCl 등 다른 불순물 peak은 볼 수 없었다.

Fig. 7에 합성한 암모니아 보란의 FT-IR 분석 결과를 나타내었다. 이 FT-IR 분석결과는 앞서 연구된 ‘암모니아 보레인을 이용한 화학적 수소저장 기술개발’¹¹⁾ FT-IR의 분석 결과 내용과 일치하는 것을 확인하였다.

또한, 수소저장 소재로서의 특성을 확인하기 위해 KIST에 의뢰하여 수소발생 특성을 분석하였다. 시료 일정량을 반응기에 넣고 85°C로 가열한 상태에서 시간에 따른 수소발생 특성 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 상용(Aviabor) 암모니아 보란과 이 실험에서 합성한 암모니아 보란을 적용하여 수소발생 특성 실험

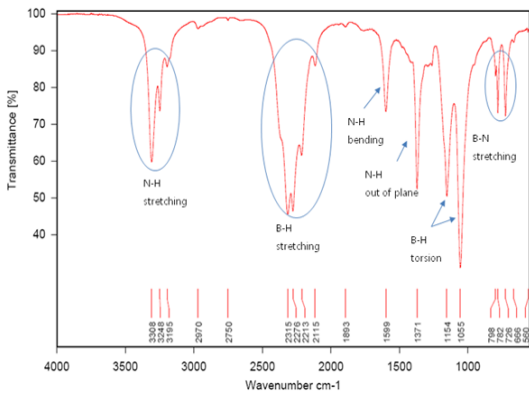


Fig. 7 FT-IR spectrum of the synthesized ammonia borane

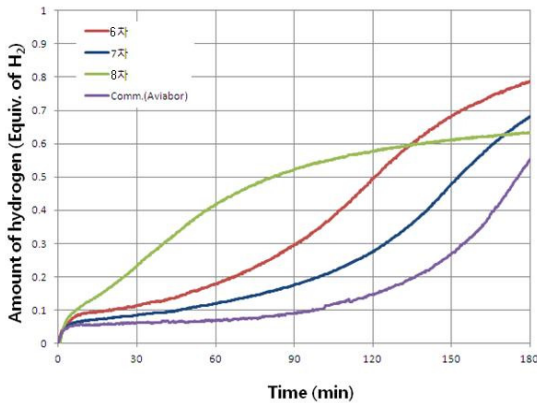


Fig. 8 The properties of hydrogen release for ammonia borane

을 진행하였다. 직접 합성한 암모니아 보란의 경우 반응 후 약 100분까지는 수소가 서서히 발생하다가 약 100분 이후부터 수소가 급격히 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 이 구간을 유도 기간 (induction period)이라고 구분하고 있으며, 암모니아 보란에서 DADB가 만들어지는 시간이라 설명되고 있다⁵⁾. 본 실험에서 합성된 암모니아 보란의 수소 발생 특성들은 상용화된 수입 제품들에 비해 수소 발생 특성이 빠르면 장시간 유지됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 실험에서 수소저장소재인 ammonia borane을

합성하기 위해 원료인 NaBH₄와 NH₄Cl를 사용하여 합성할 수 있는 합성/세정 공정을 동시에 수행할 수 있는 연속 cycle 시스템을 구축하였다.

이 공정 시스템을 통해 최적의 암모니아 보란 합성 조건을 확보할 수 있었으며, 최대 합성 수율은 약 98.2%로 1회 암모니아 보란 생성량은 162g로 정량되었다.

암모니아 보란의 순도(Purity)를 확인하기 위하여 11B-NMR, H-NMR, XRD 및 FT-IR 분석 결과를 통해 고순도의 암모니아 보란을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 합성된 암모니아보란의 결과들을 통해 기존 공정에서의 높은 제조 원가와 품질 등의 문제를 해결하여 상용화 가능성을 확인하였다

후 기

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 에너지 기술 개발 사업 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.(No. 20113030040020)

References

1. P. Veeraraghavan, P. D. Gagare, "Preparation of Ammonia Borane in High Yield and Purity, Methanolysis and Regeneration" *Inorganic Chemistry*, 46, No.19, 2007, pp. 7810-7817.
2. H. T. Hwang, A. A. Kukhun, A. Aarma, "High and rapid hydrogen release from thermolysis of ammonia borane near PEM fuel cell operating temperature: Effect of quartz wool", *Inter. J. Hydro. Energy* 37, 2012, pp. 6764-6770.
3. C. F. Lane, "Ammonia-Borane and Related N-B-H Compounds and Materials : Safety Aspects, Properties and Applications", DE-FC36-05G015060, Northern Arizona University, April 17, 2006.
4. D. J. Heldebrant, A. Karkamkar, J. C. Linehan, T. Autrey, "Synthesis of ammonia borane for

- hydrogen storage application”, *Energy Environ. Sci.*, 1, 2008, pp. 156-160.
5. S. G. Shore, K. W. Boddeker, “Large Scale Synthesis of $H_2B(NH_3)_2+BH_4$ -and H_3NBH_3 ”, *Inorg. Chem.*, 3, No. 6, 1964, pp. 914-915.
 6. David J. Heldebrant, Abhi Karkamkar, John C. Linehan and Tom Autrey, "Synthesis of ammonia borane for hydrogen storage application", *Energy Environ. Sci.*, 2008, 1, pp. 156-160.
 7. L. Alexander, M. Leonard, C. Kevin, “Ambient Temperature Liquid ammonia process for the manufacture of ammonia borane”, WO 2010/123985A1.
 8. T. B. Marder, “Will We Soon Be Fueling our Automobiles with Ammonia-Borane?”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 2007, pp. 8116-8118.
 9. Y. Lin, W. L. Mao, H. K. Mao, “Storage of molecular hydrogen in an ammonia borane compound at high pressure”, *PNAS*, 106, No. 20, 2009, pp. 8113-8116.
 10. H. K. Lingam, X. Chen, J. C. Zhao, S. G. Shore, “A Convenient Synthesis and a NMR study of the Diammoniate of Diborane”, *Chem. Eur. J.*, 18, 2012, pp. 3490-3492.
 11. C. S. Kim, H. J. Lee, B. S. Ahn, "System-wise Approach for the Enhancement of Hydrogen Storage with NH_3BH_3 Thermolysis," submitted to *int. J. Hydrogen Energy* for the special issue during 10th Asian Hydrogen Energy Conference, 2009.