

# 화학적 수소저장 관련 최신 연구동향 (I)

## - Ammonia Borane (2) -

순수한 ammonia borane (AB) 고체로부터의 탈수소화반응은 induction, nucleation, 및 growth의 세 단계 과정에 따라 진행되며, induction 과정을 통해 반응성이 큰 중간체인 diammoniate of diborane ( $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2]^+[\text{BH}_4]^-$ , DADB)가 먼저 형성되고, 이 중간체는 이웃한 AB간 반응을 통해 수소방출을 유도함을 요약한 바 있다. 이 결과는 DADB 중간체의 형성속도를 제어할 수 있다면 AB 탈수소화반응의 속도 향상이 가능함을 의미한다. 이러한 맥락으로 다양한 형태의 화학적 첨가제를 사용한 탈수소화반응 연구가 수행되었다.

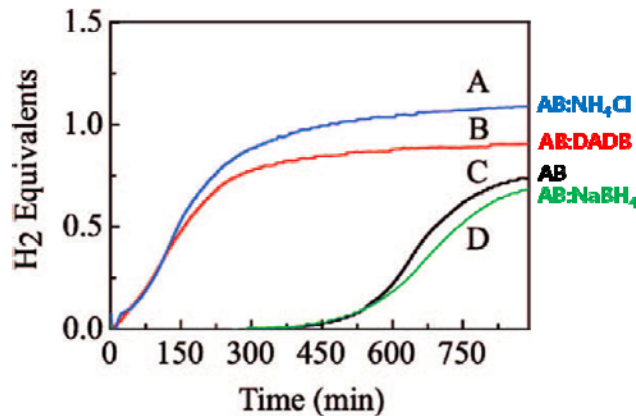


그림 1. 5 wt% 첨가제 존재 하 고체 AB의 탈수소화반응 결과 [1]

PNNL 연구팀은 다양한 양이온 및 음이온 첨가제의 사용에 따른 DADB 생성 및 탈수소화반응에 미치는 영향을 살펴보았다 [1]. 양이온 첨가제로는  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{NH}_4^+$  source) 및 DADB ( $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2]^+$  source)가 사용되었으며, 음이온 첨가제로는  $\text{NaBH}_4$  ( $\text{BH}_4^-$  source)가 사용되었다. 양이온 첨가제의 경우 (A 및 B, 그림 1) induction period 없이 약 1당량의 수소를 방출시키는 반면, 음이온 첨가제의 경우 (D, 그림 1) 순수한 AB의 수소발생 현상과 유사한 수소방출 특성을 보였다. 이러한 결과를 바탕으로 저자들은 첨가제에 따른 수소방출속도의 향상이 양이온 첨가제와 AB간 반응에 의한 이온성 화학종의 형성에 기인한다고 제안하였다 (식 1-3). 즉,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 을 첨가한 경우  $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2]^+\text{Cl}^-$  화학종의 생성을

통한 수소방출 (식 1-2)이 관여하며, DADB 첨가의 경우 직접 AB와의 상호작용을 통해 수소를 생산할 수 있다 (식 3).

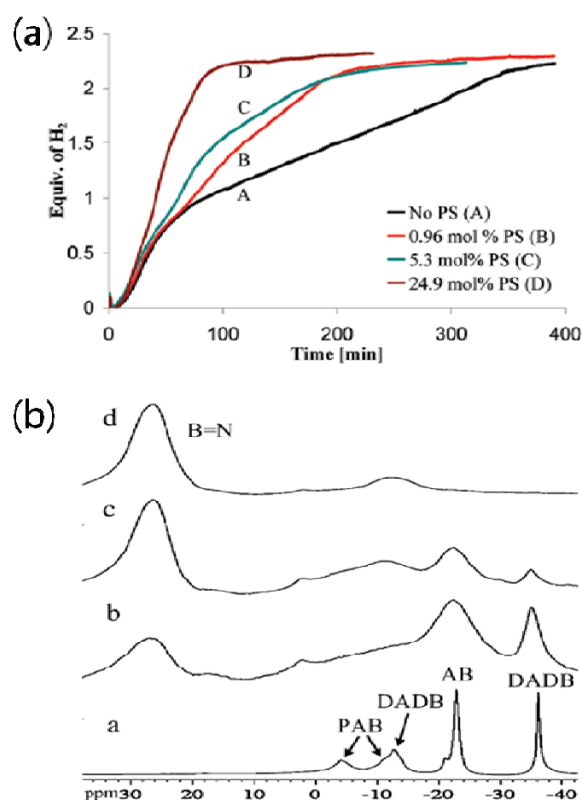
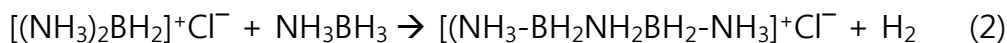
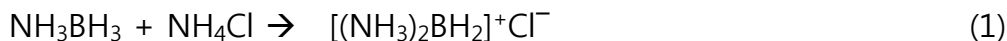


그림 2. (a) 다양한 PS 첨가량에 따른 AB 기반 혼합물 (이온성 액체 (IL):AB=50:50 wt%)의 수소발생특성 (85 °C) 및 (b) solid-state <sup>11</sup>B NMR을 이용한 AB 탈수소화반응의 고체 부산물 분석 결과 [3].

Penn 연구팀은 AB를 잘 용해함과 동시에 AB 탈수소화반응의 속도를 향상시킬 수 있는 매개체로 이온성 액체 (ionic liquid)를 선정, 이를 이용한 AB 열분해 반응의 수소발생특성을 살펴보았다. 순수한 AB의 경우 85 °C에서 가열시 약 2-3 시간의 induction period를 가지는 반면, 동일한 조건에서 이온성 액체인 bmimCl (1-butyl-3-methylimidazolium chloride)를 첨가제로 사용하였을 경우,

induction period 없이 약 4시간 동안 2 당량의 수소가 방출되었다 [2]. 이들 AB/bminCl (50:50, wt%) 혼합물의 수소방출속도는 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 연구팀은 이온성 액체와 소량의 proton sponge (PS)를 첨가제로 사용하였을 경우 AB 탈수소화반응을 더욱 가속시킬 수 있음을 발견하였으며,  $^{11}\text{B}$  NMR spectroscopy을 이용해, 이온성 액체가 반응 초기의 DADB 형성속도에 막대한 영향을 미칠 수 있음을 확인하였다 (그림 2a) [3]. 이와 더불어, DADB 종이 관여한 탈수소화반응이 진행됨에 따라 linear 및 branched polyaminoborane (PAB)가 생성되고, 2당량의 수소가 발생될 경우 B=N 결합을 포함하는 부산물이 생성됨을 확인하였다 (그림 2b). 사용한 bmimCl 이온성 액체는 두 AB 분자간 isomerization 과정을 통한 DADB 생성을 가속화할 수 있다. 이들은 X-ray crystallographic studies, mass spectrometry,  $^{11}\text{B}$  NMR spectroscopy, 및 DFT methods을 사용한 결과들을 바탕으로 AB 탈수소화반응의 메커니즘을 제안하였다 (그림 3) [3].

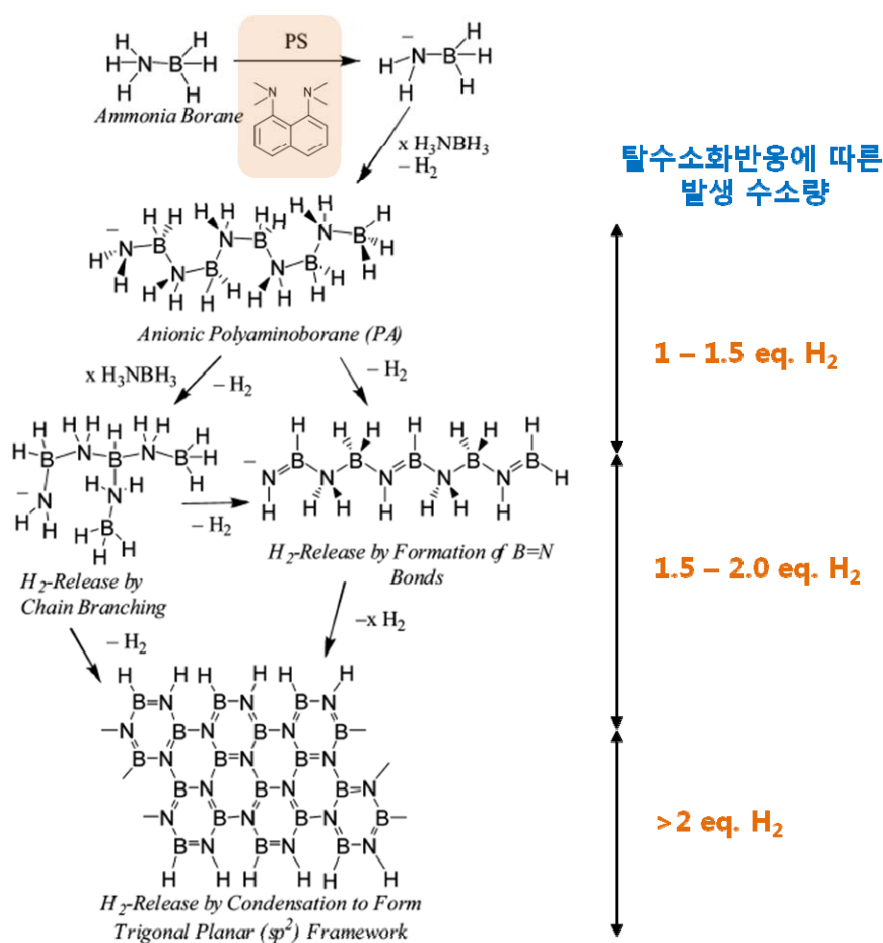
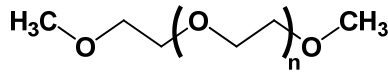


그림 3. PS에 의해 촉진된 AB 탈수소화반응에 대한 가능한 수소발생 메커니즘 [3].

도식 1



n=0 : Ethylene glycol dimethyl ether (EGDE)  
 n=1 : Diethylene glycol dimethyl ether (DEGDE)  
 n=2 : Triethylene glycol dimethyl ether (T3EGDE)  
 n=3 : Tetraethylene glycol dimethyl ether (T4EGDE)

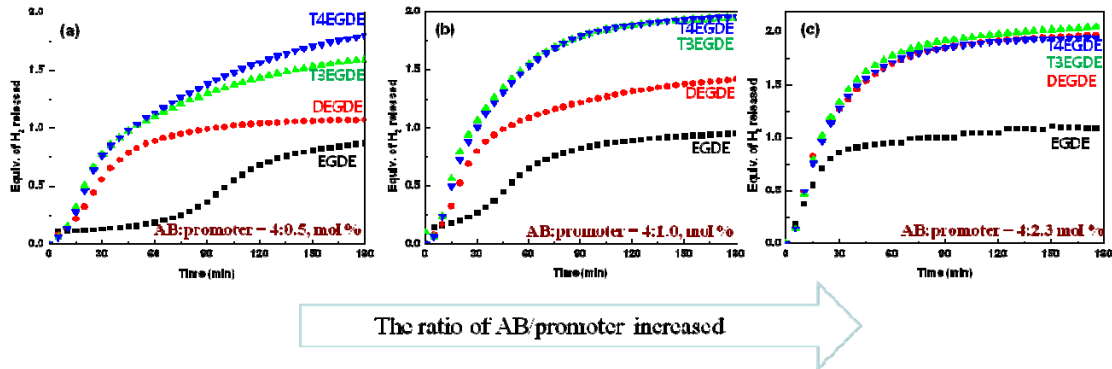


그림 4. Polyether 존재 하 AB 탈수소화반응 결과 (85 °C; EGDE, ■; DEGDE, ●; T3EGDE, ▲; T4EGDE, ▼): (a) AB:polyether=4.0:0.5 (mol 비), (b) AB:polyether=4.0:1.0 (mol 비), 및 (c) AB:polyether=4.0:2.3 (mol 비) [4].

최근 한국과학기술연구원 (KIST)은 다양한 화학 첨가제를 사용한 스크리닝 실험을 바탕으로 polyether (도식 1)를 기반 첨가제의 사용시 AB 탈수소화반응의 속도가 크게 향상됨을 발견하였다 (그림 4). KIST 연구팀은 첨가제의 체인 길이에 따라 수소방출량 및 속도가 달라짐을 확인하였는데, 흥미로운 결과는 AB:polyether=4:0.5 (mol:mol)인 경우 탈수소화반응의 속도가 첨가제의 길이에 비례하여 증가하며 (T4EGDE > T3EGDE > DEGDE > EGDE, 그림 4), 이러한 수소방출속도의 차이가 AB/polyether의 비율이 낮아질수록 줄어든다는 사실이다. 다시 말하면, 더 많은 양의 polyether를 첨가할 경우 길이에 따른 수소방출속도가 유사해진다. 연구팀은 체인길이가 유사하며 산소원자를 포함하지 않은 pentadecane을 첨가제로 사용한 탈수소화반응 결과를 통해 polyether의 내부에 위치한 산소원자와 AB간 상호작용이 존재할 수 있음을 제한하였으며, DFT 방법을 이용하여 polyether와 상호작용하는 AB의 경우 순수한 AB에 비해 탈수소화반응에 대한 반응성이 향상될 수 있음을 규명하였다 (그림 5).

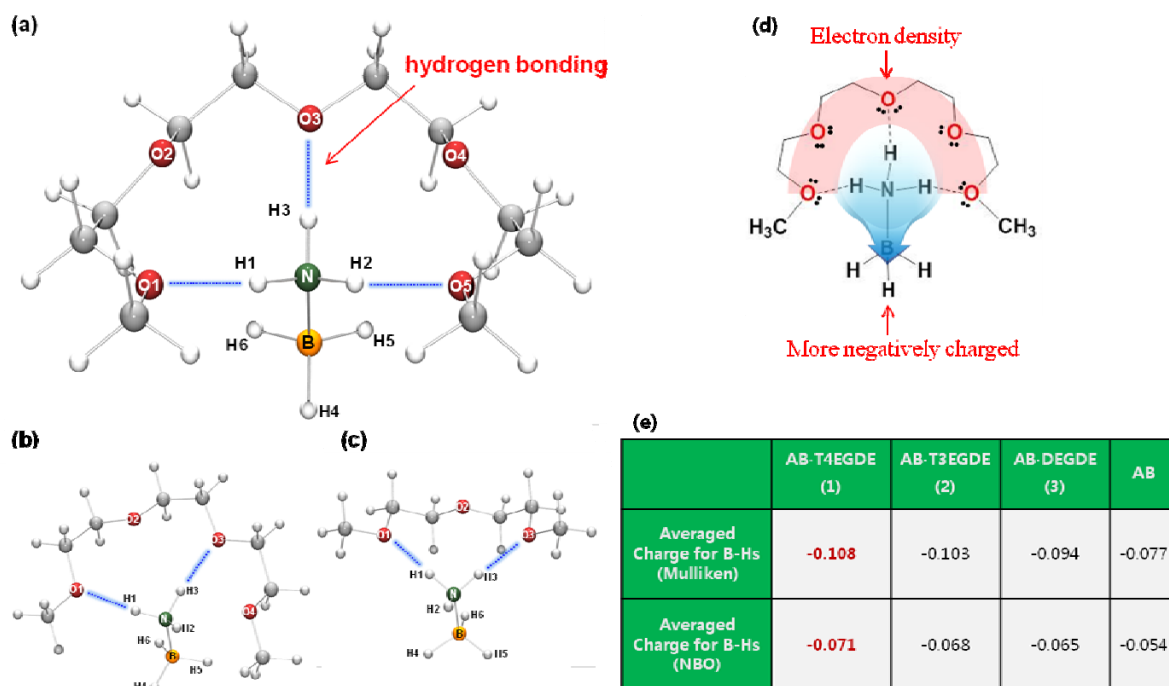


그림 5. DFT 방법에 의한 최적화된 AB-polyether 화합물의 기하구조 (a-c), 전하이동 개념도 (d) 및 예측된 terminal B-H 결합의 charge (e): (a) AB-T4EGDE, (b) AB-T3EGDE, 및 (c) AB-DEGDE [4].

연구팀은 수소결합에 의해 유도되는 AB-polyether 내 위치한 터미널 B-H 결합의 반응성 증가가 AB 탈수소화반응에 미치는 영향을 규명하기 위하여, DFT 방법을 이용하여 polyether 존재 및 부재 시 DADB 생성에 대한 반응경로를 살펴본 결과, polyether를 첨가하였을 경우 더욱 낮은 에너지를 가지는 반응경로를 따라 DADB가 생성될 수 있음을 확인하였다. 이 결과는 polyether가 DADB의 형성을 촉진함으로써 AB 탈수소화반응의 속도를 향상시킬 수 있음을 의미한다. KIST 연구팀은 Caltech 연구팀과의 공동연구를 통해 상기 이론적 예측을 실험적으로 확인하였다. 즉, solid-state  $^{11}\text{B}$  NMR spectroscopy를 사용하여 polyether 부재 및 존재 하 시간에 따른 AB의 변화를 관찰한 결과 (그림 6, 50 °C), 순수한 AB의 경우 3시간 이상 어떠한 변화도 관찰되지 않은 반면, polyether 중 하나인 T4EGDE를 첨가하였을 경우 200 분 이내에 DADB가 생성됨을 확인하였다. 이 결과는 polyether가 AB와 상호작용을 통해 DADB 생성을 촉진하며, 이를 통해 AB 탈수소화반응을 향상시킬 수 있음을 보여준다.

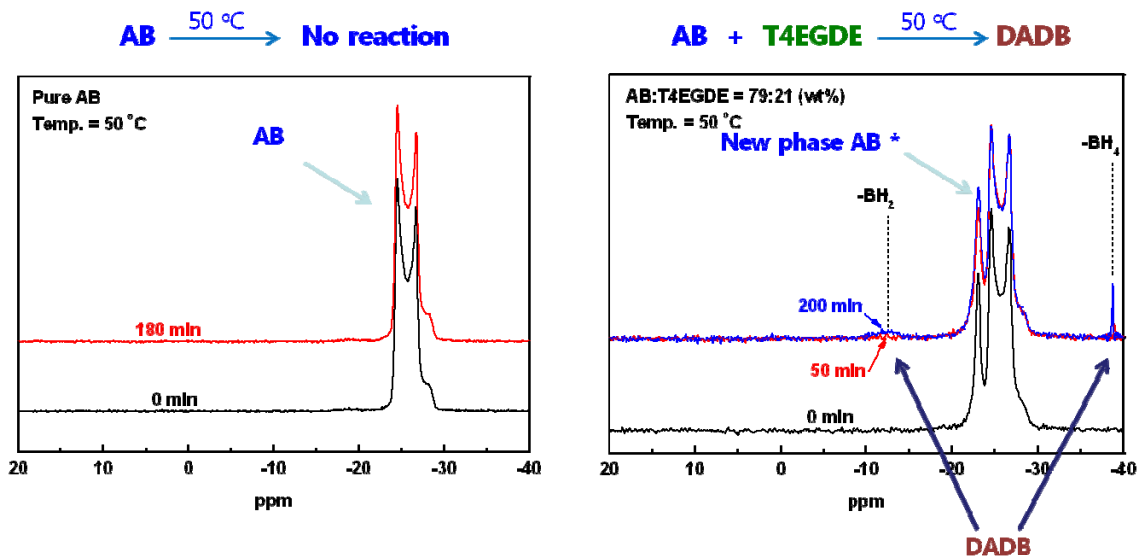


그림 6. Polyether 부재 (왼쪽) 및 존재 (오른쪽) 하 DADB 생성반응에 대한 solid-state <sup>11</sup>B NMR 결과 [4].

#### 참고문헌

- [1] Heldebrant, D. J.; Karkamkar, A.; Hess, N. J.; Bowden, M.; Rassat, S.; Zheng, F.; Rappe, K.; Autrey, T. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5332.
- [2] Bluhm, M. E.; Bradley, M. G.; Butterick, R. III; Kurari, U.; Sneddon, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7748.
- [3] Himmelberger, D. W.; Yoon, C. W.; Bluhm, M. E.; Carroll, P. J.; Sneddon, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14101.
- [4] Kim, Y.; Baek, H.; Lee, J. H.; Yeo, S.; Kim, K.; Hwang, S.-J.; Eun, B.; Nam, S. W.; Lim, T.-H.; Yoon, C. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**. DOI: 10.1039/C3CP52591K.