



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0010703
(43) 공개일자 2012년02월06일

(51) Int. Cl.

C01B 3/16 (2006.01) *C01B 3/26* (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01) *H01M 8/06* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0072195

(22) 출원일자 2010년07월27일

심사청구일자 2010년07월27일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

강상욱

경기도 용인시 수지구 수지로 41, 심곡마을 현대
프리미오@ 101동 1706호 (상현동)

김성관

충청남도 연기군 조치원읍 세종로 2511, 고려대학
교세종캠퍼스 과학기술대학 9동 317호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

송경근, 박보경

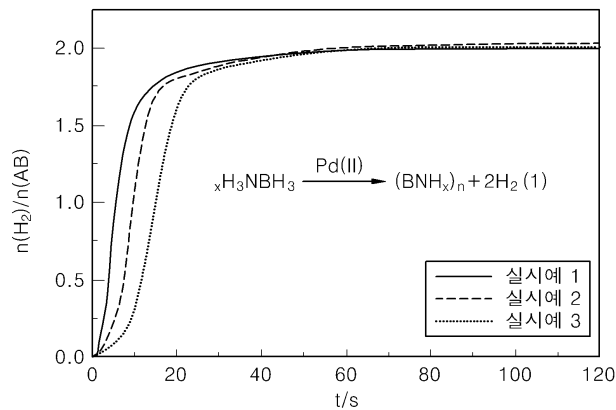
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 암모니아 보란계 화합물의 수소 발생 방법 및 장치

(57) 요약

탈수소화 촉매를 이용하여 암모니아 보란계 화합물로부터 수소를 발생시키는 방법 및 장치를 제공한다. 본 발명에 따른 수소 발생 방법은 중심 금속 팔라듐(II), 상기 중심 금속 팔라듐에 비배위 결합하는 카운터 음이온(counter anion) 및 상기 중심 금속 팔라듐에 배위 결합하는 보조 리간드(ancillary ligand)를 포함하고 상기 카운터 음이온은 BF_4^- , SbF_6^- 및 PF_6^- 중에서 선택되는 하나 이상인 탈수소화 촉매를 암모니아 보란계 화합물의 탈수소화 반응의 촉매로 이용하는 것이다. 이러한 탈수소화 촉매를 이용하면 수소 저장체인 암모니아 보란계 화합물로부터 2 당량 이상의 수소를 상온과 같은 저온에서 예컨대 60초 내의 단시간에 고효율로 발생시킬 수 있으며, 재생성도 우수하다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

김태진

서울특별시 영등포구 당산동4가 한강아파트 102동
502호

김태영

경상북도 경산시 사동 창신백조2차아파트 102동21
0호

남석우

서울특별시 동대문구 이문로1길 21, 신현대아파트
6-1506 (회기동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20090083181/2009K001456

부처명 한국과학재단/한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 중견연구자지원_도약연구/21C뉴프론티어연구개발사업

연구과제명 고효율 수소저장소재 개발/암모니아 보관 용액 고농도화 연구

기여율

주관기관 고려대학교산학협력단/한국과학기술연구원

연구기간 2009년06월01일~2010년05월31일/2009년05월01일~2010년03월31 일

특허청구의 범위

청구항 1

중심 금속 팔라듐(II), 상기 중심 금속 팔라듐에 비배위 결합하는 카운터 음이온(counter anion) 및 상기 중심 금속 팔라듐에 배위 결합하는 보조 리간드(ancillary ligand)를 포함하는 탈수소화 촉매를 암모니아 보란계 화합물의 탈수소화 반응의 촉매로 이용하며, 상기 카운터 음이온은 BF_4^- , SbF_6^- 및 PF_6^- 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 보조 리간드는 알릴(allyl), 2, 4-헥사디엔(2,4-hexadiene), 1,5-시클로옥타다이엔(1,5-cyclooctadiene) 및 아세토니트릴(acetonitrile) 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 암모니아 보란계 화합물 용액에 상기 탈수소화 촉매를 주입하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 암모니아 보란계 화합물 용액은 암모니아 보란계 화합물에 탄화수소계 용매, 에테르계 용매 및 극성 용매 중 어느 하나를 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 탈수소화 촉매는 니트로 메탄(MeNO_2) 또는 아세토니트릴(CH_3CN) 용매에 녹여 상기 암모니아 보란계 화합물 용액에 적가하는 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 암모니아 보란계 화합물은 암모니아 보란 또는 암모니아 보란 유도체인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 암모니아 보란 유도체는 암모니아 보란의 질소 측 또는 붕소 측에 1개 이상의 치환체를 가지는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 치환체는 알킬 또는 아릴 치환체인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 치환체는 메틸, 에틸, 이소프로필, 프로필 및 페닐 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 수소 발생 방법.

청구항 10

중심 금속 팔라듐(II), 상기 중심 금속 팔라듐에 비배위 결합하는 카운터 음이온(counter anion) 및 상기 중심 금속 팔라듐에 배위 결합하는 보조 리간드(ancillary ligand)를 포함하고, 상기 카운터 음이온은 BF_4^- , SbF_6^- 및 PF_6^- 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 탈수소화 촉매;

암모니아 보란계 화합물; 및

탄화수소계 용매, 에테르계 용매 및 극성 용매 중 어느 하나를 포함하는 수소 발생 장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 보조 리간드는 알릴(allyl), 2, 4-헥사디엔(2,4-hexadiene), 1,5-시클로옥타다이엔(1,5-cyclooctadiene) 및 아세토니트릴(acetonitrile) 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 수소 발생 장치.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 암모니아 보란계 화합물은 암모니아 보란 또는 암모니아 보란 유도체인 것을 특징으로 하는 수소 발생 장치.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 암모니아 보란 유도체는 암모니아 보란의 질소 측 또는 붕소 측에 1개 이상의 치환체를 가지는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 수소 발생 장치.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 치환체는 알킬 또는 아릴 치환체인 것을 특징으로 하는 수소 발생 장치.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 치환체는 메틸, 에틸, 이소프로필, 프로필 및 페닐 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 수소 발생 장치.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 화학적 수소 저장(chemical hydrogen storage) 방법에 이용되는 암모니아 보란의 수소 발생 방법 및 장치에 관한 것으로, 특히 탈수소화 촉매를 이용하여 암모니아 보란계 화합물로부터 수소를 발생시키는 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 에너지의 고갈 및 환경 오염 문제로 인하여 신재생 대체 에너지에 대한 요구가 커지고 있으며, 그러한 대체 에너지의 하나로써 수소가 특히 주목 받고 있다. 연료전지와 수소연소장치는 수소를 반응 가스로 사용하는 수소 이용 장치로서, 이들 수소 이용 장치를 예컨대 자동차나 각종 전자 제품 등에 응용하기 위하여 수소의 안정적이고 지속적인 공급 내지 저장 기술이 필요하다.

[0003] 수소 이용 장치에 수소를 공급하는 첫 번째 방법은 별도로 설치된 수소 공급소로부터 수소가 필요할 때마다 수소를 공급하는 방식을 이용하는 것이다. 이러한 방식에서는 수소 저장을 위하여 압축 수소나 액화 수소를 사용할 수 있다. 수소 이용 장치에 수소를 공급하는 두 번째 방법은 수소를 저장하고 발생시키는 물질, 즉 수소 저장체를 수소 이용 장치에 탑재한 후 해당 물질의 반응을 통하여 수소를 발생시키고 이를 수소 이용 장치에 공급하는 것이다. 이 방식에는 예컨대, 금속 수소화물 이용 방법, 흡착, 탈착/탄소(adsorbents/carbon) 이용 방법, 화학적 방법 등이 제안되고 있다.

[0004] 암모니아 보란 화학적 수소 저장체는 19.6%의 저장 용량을 이용할 수 있다는 높은 수소 저장 능력 가능성 때문에 주목을 받아 왔다. 암모니아 보란 수소 저장체의 효율을 높이기 위하여 높은 성능의 탈수소화 촉매를 개발하는 것이 필수적이다. 이러한 목적에서 로듐, 이리듐, 니켈, 루테튬 등을 사용한 탈수소화 촉매가 개발되었다. 그러나, 대부분의 촉매들이 일당량(6.5 wt%)의 수소만을 발생시키며 일당량 이상의 수소를 생산하기 위해서는 오랜 반응 시간과 고온의 온도 조건이 필요하므로, 수송용 및 휴대용 연료전지 시스템에 적용시키기에는 한계가 있으며 비효율적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명이 해결하려는 과제는 고효율 탈수소화 촉매를 사용하여 암모니아 보란 수소 저장체로부터 저온에서 단 시간에 수소를 방출하는 수소 발생 방법을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명이 해결하려는 다른 과제는 암모니아 보란 수소 저장체의 탈수소화 반응을 활성화시켜 저온에서도 수소를 생산할 수 있도록 하는 탈수소화 촉매를 포함하는 수소 발생 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명에 따른 수소 발생 방법은 중심 금속 팔라듐(II), 상기 중심 금속 팔라듐에 비배위 결합하는 카운터 음이온(counter anion) 및 상기 중심 금속 팔라듐에 배위 결합하는 보조 리간드(ancillary ligand)를 포함하는 탈수소화 촉매를 암모니아 보란계 화합물의 탈수소화 반응의 촉매로 이용하는 것이다. 상기 카운터 음이온은 BF_4^- , SbF_6^- 및 PF_6^- 중에서 선택되는 하나 이상이다.
- [0008] 상기 보조 리간드는 알릴(allyl), 2, 4-헥사디엔(2,4-hexadiene), 1,5-시클로옥타다이엔(1,5-cyclooctadiene) 및 아세토니트릴(acetonitrile) 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0009] 특히 이 방법은 암모니아 보란계 화합물 용액에 상기 탈수소화 촉매를 주입하여 반응시키는 것으로 구현될 수 있는데, 이 때, 상기 암모니아 보란계 화합물 용액은 암모니아 보란계 화합물에 탄화수소계 용매, 에테르계 용매 및 극성 용매 중 어느 하나를 첨가하여 제조하는 것일 수 있다. 그리고, 상기 탈수소화 촉매는 니트로 메탄(MeNO_2) 또는 아세토니트릴(CH_3CN) 용매에 녹여 상기 암모니아 보란계 화합물 용액에 적가하는 것일 수 있다.
- [0010] 본 발명에 따른 수소 발생 장치는 중심 금속 팔라듐(II), 상기 중심 금속 팔라듐에 비배위 결합하는 카운터 음이온 및 상기 중심 금속 팔라듐에 배위 결합하는 보조 리간드를 포함하는 탈수소화 촉매; 암모니아 보란계 화합물; 및 탄화수소계 용매, 에테르계 용매 및 극성 용매 중 어느 하나를 포함한다. 상기 카운터 음이온은 BF_4^- , SbF_6^- 및 PF_6^- 중에서 선택되는 하나 이상이다.
- [0011] 본 발명에 있어서, 상기 암모니아 보란계 화합물은 암모니아 보란 또는 암모니아 보란 유도체이다. 상기 암모니아 보란 유도체는 암모니아 보란의 질소 측 또는 붕소 측에 1개 이상의 치환체를 가지는 화합물을 포함한다. 상기 치환체는 알킬 또는 아릴 치환체일 수 있다. 예컨대 상기 치환체는 메틸, 에틸, 이소프로필, 프로필 및 페닐 중 어느 하나이다. 상기 암모니아 보란 유도체는 특히 암모니아 보란의 질소 측에 하나의 치환체를 가지는 암모니아 보란 유도체인 것이 바람직하다.
- [0012] 상기 기재한 탈수소화 촉매는 암모니아 보란계 화합물의 탈수소화 반응을 활성화시킨다. 상기 탈수소화 촉매는 암모니아 보란계 화합물로부터 수소 1 당량 이상, 바람직하게는 2 당량 이상을 용액조건 저온에서, 예컨대 상온에서 60초 내에 방출시킬 수 있다.
- [0013] 이상의 수소 발생 방법 및 장치에 의하여 생성된 수소는 수소 이용 장치에 사용될 수 있다. 수소 이용 장치란 수소를 공급 받아 연소를 시키거나 전력을 생산하는 장치이거나 상기 전력 생산 장치로부터 전력을 공급받아 구동되는 장치를 포함하는 것으로, 상기 수소 이용 장치의 비제한적인 예시는 연료전지를 포함하며, 상기 연료전지는 바람직하게는 고분자 전해질 연료전지일 수 있다. 또한, 상기 수소 이용 장치는 상기 연료전지로부터 전력을 공급받아 구동하는 자동차 또는 핸드폰, 노트북, 로봇 등과 같은 전원을 필요로 하는 제반 전자 제품일 수 있다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따른 방법과 장치를 이용하면 암모니아 보란계 화합물 수소 저장체로부터 수소 2 당량 이상을 용액상 조건에서 예컨대 상온의 저온에서 60초 이하의 단시간에 가용하도록 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명에서 이용하는 실시예 촉매 2의 ^1H NMR 스펙트럼이다.

도 2는 각 실시예 1~3의 탈수소화 촉매를 사용한 경우의 수소 발생 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 실시예 3의 탈수소화 촉매를 사용한 경우의 암모니아 보란 탈수소화의 휘발 성분(volatile compounds)의 상온에서 기록된 사극 질량 스펙트럼(quadupole mass spectrum)이다.

도 4는 암모니아 보란 탈수소화 실험에 있어서, 암모니아 보란과 실시예 3의 촉매 신호가 사라지고 BF_4^- 신호가 나타나는지를 $\delta -24$, -12 및 0 에서 각각 확인한 것이다.

도 5는 각각 트리플 웨드리폴 질량 분석기(triple quadrupole mass analyzer)로 얻어진 사용된 테트라글립 용액의 (a) 음이온 APCI 매스 스펙트라 및 (b) 양이온 APCI 매스 스펙트라이다.

도 6은 사용된 연료 분석 결과를 나타내는 것으로, 수소 발생 후 생성된 물질 중 테트라글립 용액에 녹지 않고 퇴적된 생성물의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 7은 암모니아 보란 유도체의 수소 발생 생성물의 IR 스펙트럼(infrared (IR) spectrum)이다.

도 8은 암모니아 보란 및 암모니아 보란 유도체로부터 수소를 생산하는 수소 발생 장치의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [0017] 본 발명에서 이용하는 탈수소화 촉매는 중심 금속 팔라듐(II), 상기 중심 금속 팔라듐에 비배위 결합하는 카운터 음이온 및 상기 중심 금속 팔라듐에 배위 결합하는 보조 리간드를 포함한다. 상기 카운터 음이온은 BF_4^- , SbF_6^- 및 PF_6^- 중에서 선택되는 하나 이상이다.
- [0018] 상기 탈수소화 촉매는 알릴, 2, 4-헥사디엔, 1,5-시클로옥타다이엔 및 아세토니트릴 중에서 선택되는 하나 이상의 보조 리간드를 포함하며, 특히 상기 보조 리간드는 아세토니트릴인 것이 바람직하다.
- [0019] 본 발명에서 이용하는 탈수소화 촉매는 다음과 같은 방법에 따라 제조될 수 있다. 먼저, 팔라듐과 BF_4^- 이온 소스에 알릴, 2, 4-헥사디엔, 1,5-시클로옥타다이엔 및 아세토니트릴 중에서 선택되는 하나 이상의 보조 리간드를 제공하는 물질을 혼합한 반응물로부터 고체 합성물을 얻는다. 적어도 이 단계는 질소 분위기 또는 진공 분위기에서 수행하도록 한다.
- [0020] 여기서, 팔라듐 소스는 상업적으로 입수할 수 있는 팔라듐 스폰지(palladium sponge)일 수 있고, BF_4^- 이온 소스는 나이트로소늄 테트라플로우로보레이트(nitrosonium tetrafluoroborate)일 수 있다.
- [0021] 상기 반응물로부터 고체 합성물을 얻는 단계는 상기 반응물을 다이에틸에스터에 적가하는 것일 수 있다.
- [0022] 다음, 상기 고체 합성물을 용매에 녹여 과포화 용액을 만든다. 상기 용매는 아세토니트릴일 수 있다.
- [0023] 이어서, 상기 과포화 용액으로 재결정을 실시한다.
- [0024] 본 실시예에서는 카운터 음이온이 BF_4^- 인 경우를 예로 들어 설명하고 있으나, 카운터 음이온이 SbF_6^- 또는 PF_6^- 인 경우 적절한 이온 소스를 선택하여 사용하면 되며, 두 종류 이상의 카운터 음이온을 이용하는 경우에는 이온 소스를 혼합하여 사용하면 된다.
- [0025] 상기 탈수소화 촉매는 암모니아 보란계 화합물의 탈수소화 반응을 활성화시킨다. 상기 암모니아 보란계 화합물은 암모니아 보란 또는 암모니아 보란 유도체이다. 상기 암모니아 보란 유도체는 암모니아 보란의 질소 측 또는 붕소 측에 1개 이상의 치환체를 가지는 화합물을 포함한다. 상기 치환체는 알킬 또는 아릴 치환체일 수 있다. 예컨대 상기 치환체는 메틸, 에틸, 이소프로필, 프로필 및 페닐 중 어느 하나이다. 상기 암모니아 보란 유도체는 특히 암모니아 보란의 질소 측에 하나의 치환체를 가지는 암모니아 보란 유도체인 것이 바람직하다.
- [0026] 상기 탈수소화 촉매는 상기 암모니아 보란계 화합물로부터 수소 2 당량 이상을 용액조건 저온에서 60초 내에 방

출시될 수 있다.

- [0027] 상기 암모니아 보란계 화합물은 탈수소화 반응을 위한 용매와 함께 제공될 수 있다. 이러한 용매로서는 특별히 한정되지 않지만, 그 비제한적인 예시로서, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 데칸, 도데칸, 시클로헥산, 시클로옥탄, 스티렌, 디시클로펜탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 쿠멘, 듀렌, 인덴, 테트라히드로나프탈렌, 데카히드로나프탈렌, 스쿠와란 등의 탄화수소계 용매; 디에틸에테르, 디프로필에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, p-디옥산, 테트라히드로푸란, 테트라글림(tetraglyme) 등의 에테르계 용매; 및 프로필렌카르보네이트, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 디메틸술폰, 염화메틸렌, 클로로포름 등의 극성 용매를 들 수 있다.
- [0028] 이들 중 상기 용액의 안정성의 점에서 에테르계 용매가 바람직하며, 특히 테트라글림(tetraglyme)이 바람직하다. 본 발명에서 이용하는 탈수소화 촉매는 니트로 메탄(MeNO_2) 또는 아세토니트릴(CH_3CN) 용매에 녹인 후 상기 암모니아 보란계 화합물이 녹아있는 테트라글림과 같은 용매에 적가하는 것이 바람직하다.
- [0029] 즉, 암모니아 보란계 화합물에 탄화수소계 용매, 에테르계 용매 및 극성 용매 중 어느 하나를 첨가하여 제조한 암모니아 보란계 화합물 용액에 중심 금속 팔라듐(II), 상기 중심 금속 팔라듐에 비배위 결합하는 카운터 음이온 및 상기 중심 금속 팔라듐에 배위 결합하는 보조 리간드를 포함하는 탈수소화 촉매를 주입하여 반응시킴으로써 수소를 생산할 수 있다. 상기 카운터 음이온은 BF_4^- , SbF_6^- 및 PF_6^- 중에서 선택되는 하나 이상이다. 이 때, 상기 탈수소화 촉매는 니트로 메탄 또는 아세토니트릴(CH_3CN) 용매에 녹여 상기 암모니아 보란계 화합물 용액에 적가하는 것이 바람직하다.
- [0030] 이하, 비제한적이고 예시적인 실험예를 통하여 본 발명의 예시적인 구현예들을 더욱 상세히 설명한다.
- [0031] [실험 조건 일반]
- [0032] 실험은 슈랭크(Schlenk) 테크닉을 사용하여 질소 분위기 하에서 수행하거나 진공 분위기의 HE-493 드라이박스에서 수행할 수 있다. 용매로서 반복 건조한 테트라글림, 니트로 메탄은 질소 하에서 증류되었고, 사용 전 탈산소화되었다.
- [0033] 팔라듐 스폰지, 나이트로소늄 테트라플로루오로보레이트, $[(\eta^3\text{-allyl})\text{PdCl}]_2$, NaBH_4 , $\text{BH}_3\text{O} \cdot \text{SMe}_2$ 및 모든 알킬아민(alkyl amine)은 구입하여 사용하였다.
- [0034] $\text{NaH}_3\text{BH}_3, \text{R}^1_n\text{NH}_{3-n}\text{BH}_3$ ($n=1; \text{R}^1=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Ph}, n=2; \text{R}^1=\text{Et}$)는 문헌의 방법에 따라 제조하였다(Framery, E.; Vaultier, M. *Heteroatom Chemistry* 2000, 11, 218. (b) Jaska, C.A.; Temple, K.; Lough, A.J.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 9424.)
- [0035] $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{BRH}_2$ ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Ph}$)는 THF에서 40℃에서 12시간 동안 교반하여 LiBRH_3^3 (Singaram, B.; Cole, T. E.; Brown, H. C. *Organometallics* 1984, 3, 774.) 및 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로부터 제조되었다.
- [0036] <실시에 촉매 1 : $[\text{Pd}(\text{allyl})][\text{BF}_4]$ 제조>
- [0037] $[(\eta^3\text{-allyl})\text{PdCl}]_2$ (22 mg, 0.060 mmol)와 AgBF_4 (37mg, 0.190mmol)을 10 mL 슈랭크 플라스크에 넣고 디클로로메탄(2 ml)을 상온에서 적가하였다. 30분간 상온에서 교반한 후 AgCl 을 거른 뒤 용액 자체를 건조하지 않고 암모니아 보란 수소 발생에 즉시 사용하였다.
- [0038] <실시에 촉매 2 : $\text{Pd}(\text{allyl})(2,4\text{-hexadiene})][\text{BF}_4]$ 제조>
- [0039] $[(\eta^3\text{-allyl})\text{PdCl}]_2$ (1.83 g, 5.0 mmol)와 AgBF_4 (1.95g, 10.0mmol)을 100 ml 슈랭크 플라스크에 넣고 디클로로메탄(50 ml)을 상온에서 적가한 후 15분동안 교반한다. 2,4-hexadiene(1.9 ml)를 적가한 후 2분간 교반하여 준다. 반응물은 걸러준 뒤 걸러진 고체는 디클로로메탄 10 ml를 넣어 씻어서 거른 용액과 합해서 사용한다. 100 ml 디에틸에테르를 디클로로메탄 용액에 적가하여 생긴 고체는 모아서 건조한다. 수율은 2.3 g(73%)이었다. 도

1은 이렇게 제조한 촉매의 ^1H NMR 스펙트럼이다. ^1H NMR (300.1 MHz, CDCl_3): δ 1.93 (d, 6H, CH_3), 2.60(m, 2H, CH_3CHCH), 3.63(d, 2H, CH), 3.90(d, 2H, CHCHCH), 4.91(d, 2H, CH), 6.10(m, 1H, CH).

[0040] <실시에 촉매 3 : $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 제조>

[0041] 팔라듐 스폰지(1 g, 9.4 mmol)와 나이트로소늄 테트라플로우로보레이트(2.2 g, 18.8 mmol)을 100 mL 슈링크 플라스크에 넣고 아세토니트릴(30 mL)을 상온에서 적가하였다. 곧 가스가 발생하는 것을 확인할 수 있고 용액은 무색에서 노란색으로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 상온으로 온도를 유지하면서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 용액을 다이에틸에스터(40 mL)에 적가하면 노란색 고체가 합성되었다. 용매를 필터한 후 합성된 팔라듐 촉매를 다시 아세토니트릴 용매(5 mL)에 녹여 용매를 건조하여 과포화 상태로 만든 후 -10°C 에서 재결정을 실시하여 노란색 고체 4.1 g 을 합성하였다. (수율 98 %) ^1H NMR(CD_3NO_2 , 25°C): δ 2.65 (s).

[0042] [실험 1 : 탈수소화 실험]

[0043] 보조 리간드가 위 실시예 1 내지 3의 각 촉매 $[\text{Pd}(\text{allyl})][\text{BF}_4]$, $\text{Pd}(\text{allyl})(2,4\text{-hexadiene})[\text{BF}_4]$, $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 에 대하여 탈수소화 반응을 수행하였다.

[0044] 암모니아 보란 0.045 g(1.46 mmol)을 함유하는 2mL 테트라글림 용액(tetraglyme solution)을 교반하고, 여기에 25°C 에서 0.5 mL 니트로 메탄(nitromethane; MeNO_2)에 녹인 실시예 1~3 촉매 3 mol%를 첨가하였다. 촉매 적가와 동시에 가스가 급격히 발생하며 탈수소화 반응 동안 큰 발열이 일어났으며 즉시 팔라듐 침전이 일어나는 것이 확인되었다. 참고로, 수소 순도 및 양은 각각 사극 질량 분광분석(quadupole mass spectroscopy : QMS) 및 질량 유량계(mass flow meter : MFM)에 의하여 확인하였다.

[0045] 도 2는 본 탈수소화 실험에서 각 실시예 1~3의 탈수소화 촉매를 사용한 경우의 수소 발생 결과를 나타내는 그래프로서, 탈수소화 동역학(dehydrogenation kinetics)을 보여주는 그래프이다. 도 2에서 X축은 시간(초: seconds)이고, Y 축은 수소발생당량수($n(\text{H}_2)/n(\text{AB})$)를 나타낸다. 즉 equiv. of H_2 를 나타낸다.

[0046] 도 2에서 알 수 있듯이, 20 초 내에 2 당량의 수소 방출을 완료시킬 수 있는 최고의 효율은 실시예 1 촉매에서 나타났다. 그러나, 촉매 제조 및 재생의 관점에서는 보조 리간드로 아세토니트릴을 사용하는 실시예 3의 촉매가 바람직하다. 이를 이후의 실험들에서 암모니아 보란계 화합물의 수소 방출을 위하여 선정하였다.

[0047] 본 발명에 따른 방법으로 발생시킨 수소의 순도를 확인하고자, 선정된 실시예 3 촉매로 추가적인 검사를 하였다. 먼저 탈수소화 휘발 성분을 검사하였다.

[0048] 도 3은 본 탈수소화 실험에서 실시예 3의 탈수소화 촉매를 사용한 경우의 AB 탈수소화의 휘발 성분의 상온에서 기록된 사극 질량 스펙트럼이다. 가장 강한 질량 수(mass number)는 $m/z=2$ (수소)이었고, $m/z=17$ (NH_3)이 검출되었다. 이와 같이 확인된 휘발 성분은 주로 수소 및 잔량의 NH_3 이었다. 수소는 대략 2 당량의 수소가 관찰되었다.

[0049] 도 4는 본 탈수소화 실험에 있어서, 암모니아 보란과 실시예 3 촉매 신호가 사라지고 BF_4^- 신호가 나타나는지를 δ -24, -12 및 0에서 각각 확인한 것이다.

[0050] 도 5는 각각 트리플 캐드러폴 질량 분석기로 얻어진 사용된 테트라글림 용액의 (a) 음이온 APCI 매스 스펙트라 및 (b) 양이온 APCI 매스 스펙트라이다.

[0051] 도 5에 도시된 바와 같이, 화학물질은 HBF_4 및 MeNO_2 인 것이 확인되었다.

[0052] 사용된 연료는 테트라글림 용액으로부터 침전되었으며 대부분의 유기 용매에 불용성이었다. 이전의 촉매 탈수소화와는 다르게, 보라진 또는 폴리이미노 보란은 검출되지 않았다. 이는 종래의 탈수소화와는 다른 메커니즘에 의한 것임을 확인할 수 있는 것이다. 이는 도 6과 같은 FT-IR 스펙트럼으로 확인하였으며 기본조성은 B-H가 존재하지 않는 BNH_x 로 판단되었다.

[0053] [실험 2 : 암모니아 보란 유도체의 치환체 및 치환 위치에 따른 실험]

[0054] 실험 1과 같이 실시예 3의 촉매를 사용하여 동일한 방식으로 탈수소화를 진행하되 수소 저장 물질만을 각 표 1

에 나타난 바와 같이 달리하였다.

표 1은 그 실험 결과를 나타낸다.

[표 1]

실험 2	암모니아 보란계 화합물	수소 당량 (H ₂ equiv.)	시간/초	사용 된 연료 (Spent fuels)*
2-1	NH ₃ BH ₃	2.0	60	BNH _x
2-2	MeNH ₃ BH ₃	2.0	10	BNMeH _x
2-3	EtNH ₃ BH ₃	2.0	10	BNEtH _x
2-4	ⁱ PrNH ₃ BH ₃	2.0	40	BN ⁱ PrH _x
2-5	PhNH ₃ BH ₃	2.0	50	BNPhH _x
2-6	Et ₂ NHBH ₃	1.5	1500	BNEt ₂ H _x
2-7	NH ₃ BH ₂ ⁱ Pr	1.0	90	ⁱ PrBNH _x
2-8	NH ₃ BH ₂ Ph	1.0	90	PhBNH _x

표 1에 나타난 바와 같이, 본 실험 2-1 내지 2-5의 경우(치환되지 않은 암모니아 보란 및 질소 원자 측에서 알킬 또는 아릴로 치환된 암모니아 보란 유도체인 경우)에는 2 당량의 수소를 60 초 내에 방출시킬 수 있었다.

반면, 붕소 원자 측에서 알킬 또는 아릴로 치환되는 경우인 실험 2-7 및 2-8 경우에는 1 당량의 수소가 방출했고 동역학에 있어서도 보다 느린 90초로 방출되었다.

실험 2-6은 붕소 원자 측에 3개의 수소 원자가 존재하고 있고 질소 원자 측에 하나의 수소가 치환된 경우인데, 여기서, 질소 원자 측에서는 두개의 에틸 치환체에 의하여 방해되었다. 여기서는, 1.5 당량의 수소를 훨씬 많은 시간인 1500 초에서 방출시켰다. 따라서, B-H 활성화(activation)이 암모니아 보란 탈수소화에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

수소 발생이 수소 저장체의 B-H 사이트에서 일어나는 것을 확인하기 위하여, 실험 2-2, 2-3, 2-4, 2-5, 2-6, 2-7, 2-8에서 사용된 연료를 분석하여 보았다.

도 7은 암모니아 보란 유도체의 수소 발생 생성물의 IR 스펙트럼(infrared (IR) spectrum)을 보여주는데, 이에 기초하면, BNH_x 구조에는 B-H 결합이 없는 것으로 보인다.

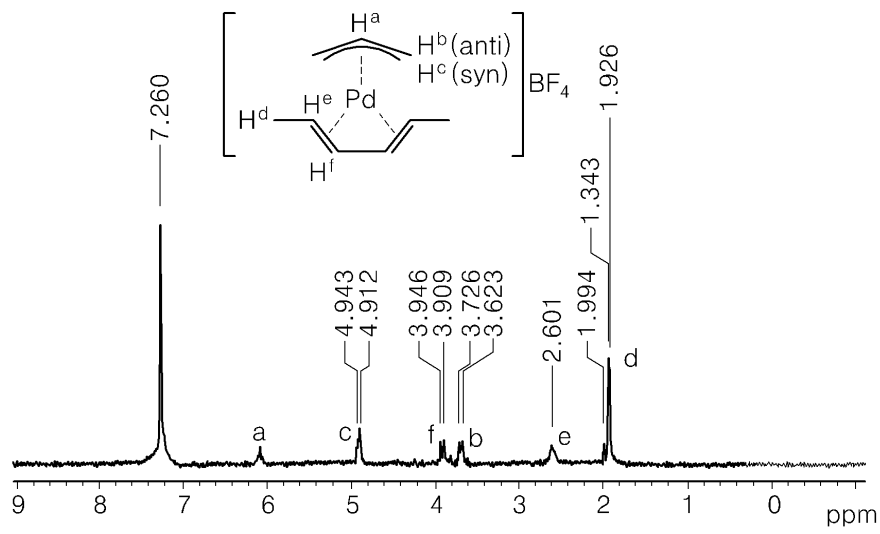
도 8은 암모니아 보란 및 암모니아 보란 유도체로부터 수소를 생산하는 수소 발생 장치의 모식도이다. 본 발명에 따라 수소를 발생시키는 방법은 이러한 장치 구성에 의해 실현될 수도 있다. 도 8을 참조하면, -20℃~60℃의 온도를 유지할 수 있도록 칠러(10)가 연결된 더블 자켓 플라스크(20)에 암모니아 보란계 화합물 용액(30)을 넣어 마그네틱 스테러(40)로 교반한다. 탈수소화 촉매는 주사기(50)를 이용해 암모니아 보란계 화합물 용액(30)에 적가한다. 온도를 측정할 수 있도록 써모커플(60)도 구비된다. 더블 자켓 플라스크(20)에서 발생된 수소는 저온 트랩(70)에 포집되며, 컴퓨터 시스템(80)으로 제어되는 MFM(mass flow meter)와 같은 분석기(90)로 분석할 수 있다.

이상 설명한 바와 같이, 암모니아 보란계 화합물과 상기의 탈수소화 촉매와 용매를 포함시켜 수소 발생 장치를 구성할 수 있다. 특히 암모니아 보란계 화합물로는 암모니아 보란 자체 또는 암모니아 보란의 질소 측에 하나의 치환체를 가지는 암모니아 보란 유도체를 이용하는 것이 수소 2 당량 이상을 저온에서 60초 내에 방출시킬 수 있어 유리하다.

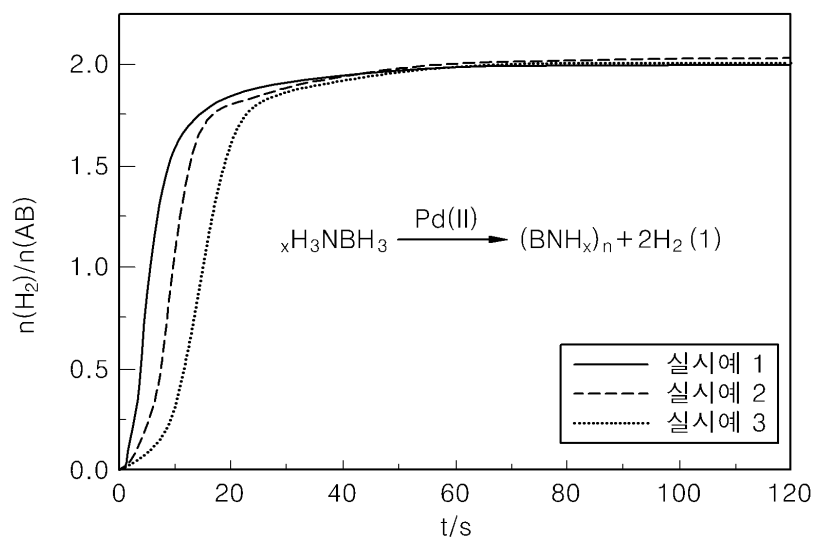
이상, 본 발명을 바람직한 실시예 및 실험예들을 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 예들에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명 보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

도면

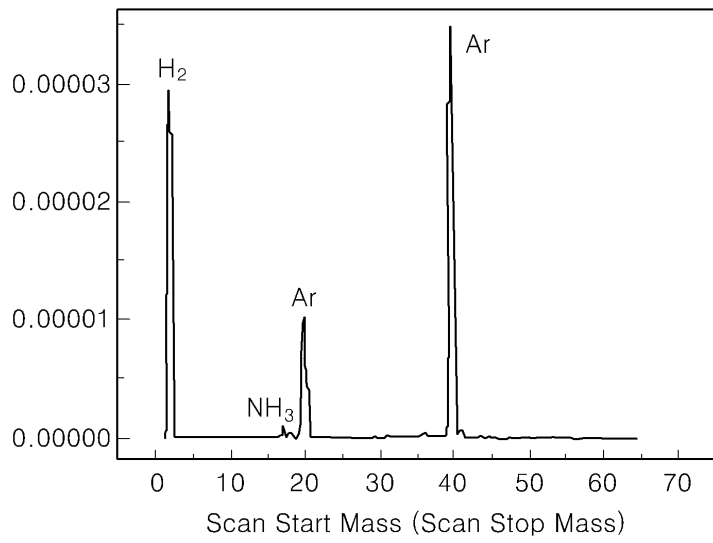
도면1



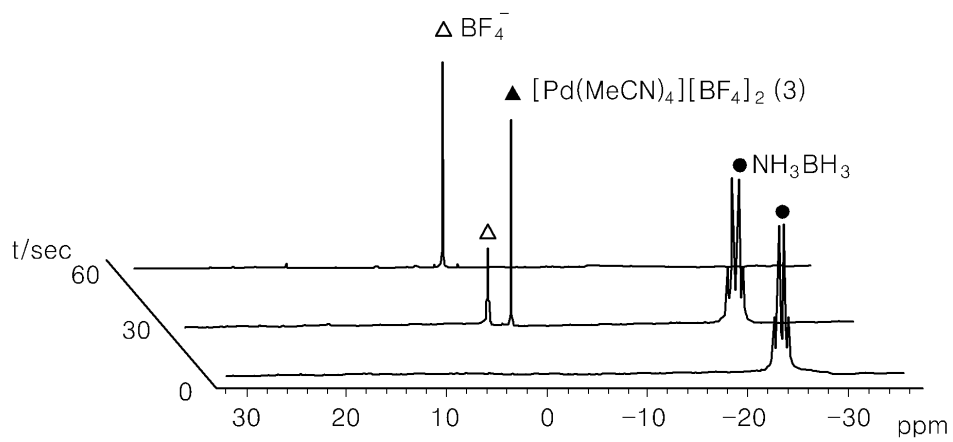
도면2



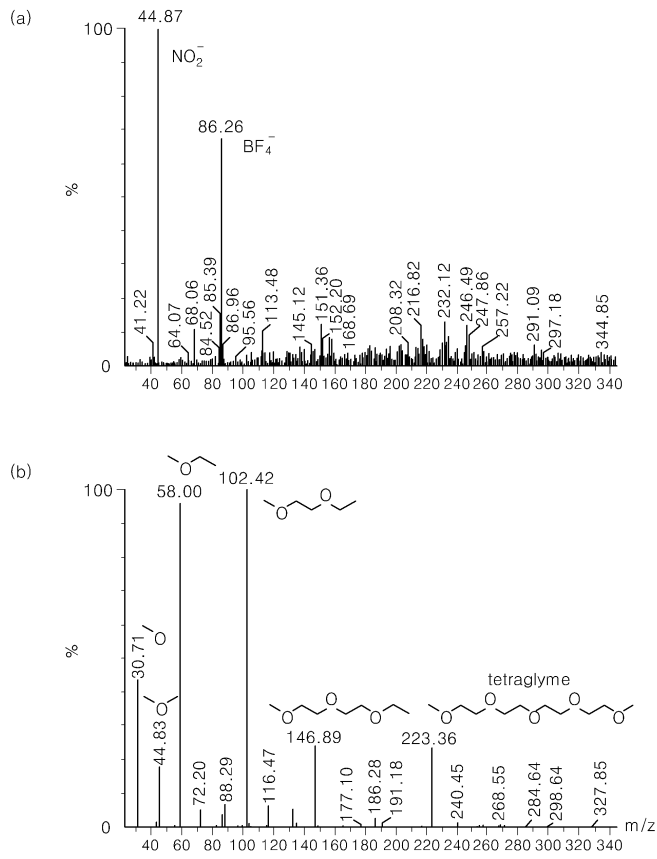
도면3



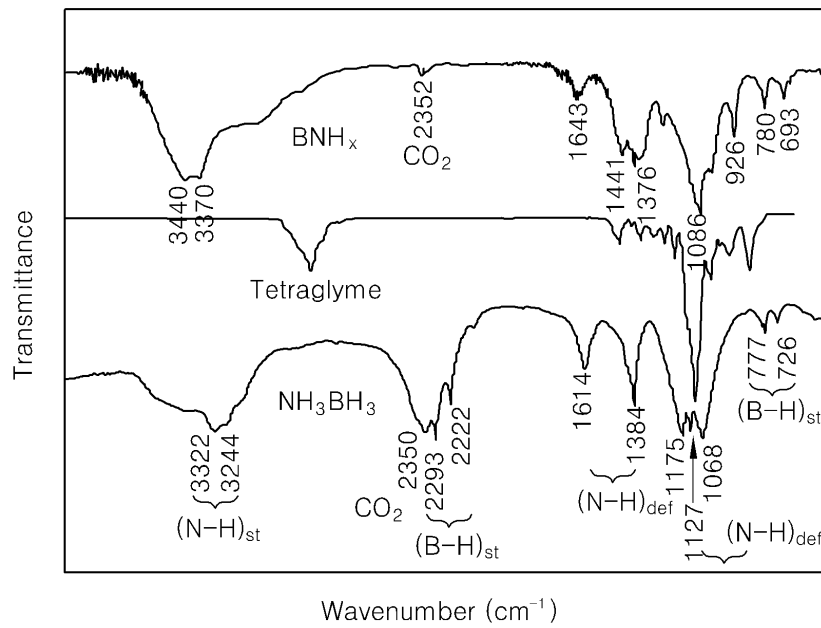
도면4



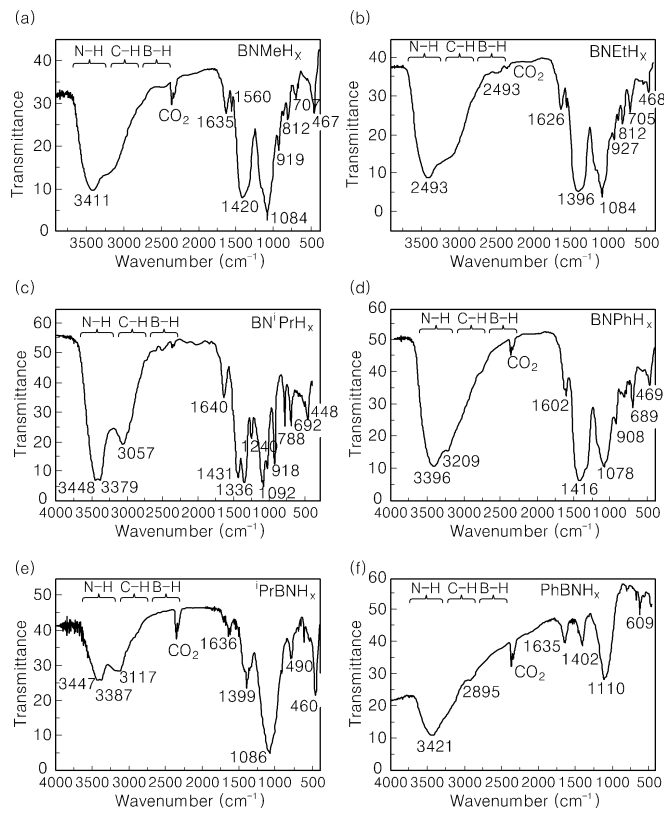
도면5



도면6



도면7



도면8

