

# 나노구조물질을 이용한 수소저장 기술개발 동향

김근영, Renju Zachari, 남기석(\*)

전북대학교 공과대학 화학공학부

561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14번지

Tel: 063-270-2311; Fax: 063-270-2306; e-mail: nahmks@chonbuk.ac.kr

## 요 약

수소저장기술은 수소경제를 달성하기 위해 개발해야할 핵심요소기술이다. 이 논문에서는 고체수소저장기술의 최신 개발 동향을 고찰하였다. 나노구조 탄소계 물질(nanostructured carbon materials), 유기금속구조물(metal organic framework, MOFs), 금속수소화물(metal hydrides), 클래스레이트수화물(clathrate hydrates), 금속착수소화물(complex chemical hydrides)과 같은 고체수소저장매체를 중점적으로 고찰하였다. 그 결과 지금까지 개발된 고체수소저장재료의 수소저장용량은 고체의 표면적에 비례하여 증가함을 알 수 있었다. 탄소나노튜브의 수소저장 메커니즘을 연구하여 탄소나노튜브의 표면적이 수소저장량을 증가시키는데 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다.

## 1. 서 론

올해 들어 기후환경협약이 실질적으로 가동되고, 또한 오일 유가가 매일 최고가를 갱신하면서 석유를 대체할 수 있는 신에너지 개발이 절실해졌다. 산업화가 가속화되면서 재생 불가능한 화석연료의 사용량은 엄청나게 증가하여 고갈의 위기에 처해 있으며, 연소과정에서 부산 되는 유해물질은 환경과 자연생태계의 파괴를 초래할 것으로 예측 된다. 과학자로부터 일반인에 이르기까지 이 에너지를 대체할 수 있는 신·재생에너지원의 개발에 주력하고 있다. 수소는 이 목적에 가장 부합되는 미래의 에너지원이다.

수소를 에너지원으로 실용화되기 위해서는 수소의 제조, 저장, 운송 등 극복해야할 기술적 과제가 아직 산적해 있다. 그중에서도 수소저장은 수소에너지 이용을 현실화하는데 가장 중요한 기술이다. 수소저장기술은 압축기체수소저장(compressed gas hydrogen storage)과 액체수소저장(liquid hydrogen storage)이 실용화 단계이나, 안전성 관점에서 기술적으로 해결해야할 문제점이 아직 많이 있다. 최근에는



금속/금속간 수소화물 중에서 마그네슘(Mg)에서 유도된 금속수소화물은 수소저장 용량이 지금까지 알려진 어떤 금속수소화물보다도 높다. 예를 들면 마그네슘의 2성분 수소화물인  $MgH_2$ 는 이론 수소저장용량이 7.6 wt%에 달한다. 그러나 Mg와  $MgH_2$ 의 수소화/탈수소화 반응속도가 매우 느려서 이 재료를 실제 공정에 응용하기는 어렵다. 반응속도는 300-400°C에서 어느 정도 증가하기는 하나 여전히 수소의 가역흡착시간이 길다. 그러나 열역학적 관점에서 마그네슘 수소화물의 생성은 자발적으로 일어나는 공정이며 평형에서  $MgH_2$ 와 공존하는 수소기체의 압력은 낮다. 낮은 반응속도를 근본적으로 이해함으로써 어느 정도는 이 한계를 벗어날 수는 있다. 깨끗한 Mg 표면에서 수소화 반응속도에 제한을 주는 인자는 여러 가지가 있다. 깨끗한 금속표면에서는 수소보다는 산소가 더 빨리 흡착되어 산화막을 형성하여 수소의 흡착을 막는다. 그러나 이 산화막은 수소 분위기에서 400°C 이상의 온도로 가열하면 제거 된다. 수소화 속도가 낮은 또 다른 이유는 Mg 표면에서 수소분자가 서서히 해리되기 때문이다. 이런 해리장벽은 Ni이나 Pd과 같은 금속 촉매를 소량 Mg에 첨가함으로써 감소시킬 수 있다. Mg에 Ni을 첨가하여 기계적 밀링방법으로 합금을 형성하면 Ni의 조성이 0-50%까지 증가함에 따라 수소화/탈수소화 반응속도가 단조롭게 증가 한다. 그러나 반응속도의 증가는 MgNi상의 형성, 표면적의 변화 및 결합 밀도의 증가 등의 여러 요인에 기인할 수 있다.

금속수소화물에 질소가 결합된 금속-N-Hx 아마이드(amides) 형태는 최근에 Chen 등에 의해 개발된 수소저장재료로 수소저장량이 5 wt% 이상에 도달하는 우수한 수소저장매체로 보고 되었다.

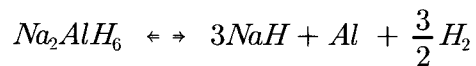
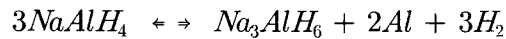
고상재료 중에서 금속수소화물은 수소용 수소저장재료로 이용하기 위한 기술적 연구가 상당한 수준으로 이루어져 상업화에 가까운 수소저장재료이다. Daimler-Benz, Toyota, Mazda와 같은 많은 자동차 생산 회사에서는 이미 금속수소화물을 이용한 수소저장 차량을 보유하고 있다. 특히 실용화를 위해 수소저장 및 방출시 수반되는 열전달 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 들어서 고압수소기체저장 용기에 금속수소화물을 결합하여 수소의 저장용량과 안전성을 동시에 증가시키는 노력을 하고 있다.

### 3. 금속착수소화물(complex chemical hydrides)

Li, Mg, B 등과 같은 주기율표상의 1, 2, 3 족 경금속 원소들은 화학결합으로 수소를 저장하는 금속착수소화물을 형성 한다. 금속착수소화물은 중심원자가  $AlH_x$ 인 경우 알라네이트 수소화물(alanate hydrides),  $BH_x$ 인 경우 붕소계 금속수소화물(metal hydroborates)라고 명명하기도 한다. 대표적인 알라네이트 수소화물

은 NaAlH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>등이 주로 연구되고 있으며, 붕소계 금속수소화물은 주로 LiBH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>등이 있다. 이러한 금속간수소화물들은 수소저장 중량밀도와 부피밀도가 매우 높다. 예로 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, Al(BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 등과 같은 금속착수소화물은 수소저장밀도가 150 kg/m<sup>3</sup>로 가장 높은 체적밀도를 보인다. 마찬가지로 LiBH<sub>4</sub>는 지금까지 알려진 금속착수소화물중에서 상온에서 가장 높은 체적용량 (18 wt%)를 나타내는 물질이다. 금속착수소화물은 재료의 밀도가 낮으며, 높은 수소/금속 비를 보이고 있어 이동형 수소저장 시스템으로 특히 관심을 끌고 있다. 금속수소화물과는 달리 금속착수소화물은 이온 혹은 공유결합 특성을 보이며 수소의 방출이 착수소화물의 급격한 분해로 이루어진다.

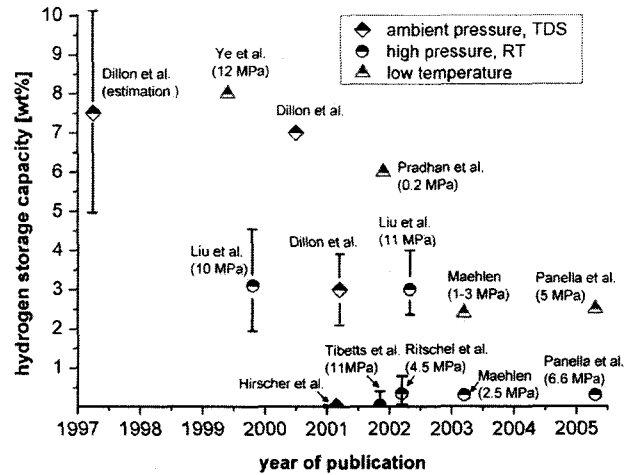
금속착수소화물의 급격한 수소화/탈수소화 반응은 NaAlH<sub>4</sub> 금속착수소화물의 분해과정을 통해 알 수 있다. 반응은 2 단계로 진행 된다.



각 반응단계에서는 3.7, 1.9 wt%의 수소를 방출할 수 있어서 이론적으로는 총 5.6 wt%의 수소를 저장할 수 있다. 반응단계 (1)의 수소분해 공정은 가역적이지만 실제 응용에 알 맞는 조건에서 반응이 일어나지 않는다. 그러나 최근 Ti과 같은 금속촉매를 사용함으로써 적당한 조건에서도 가역적인 반응이 일어난다.

#### 4. 나노구조 탄소재료(nanostructured carbon materials)

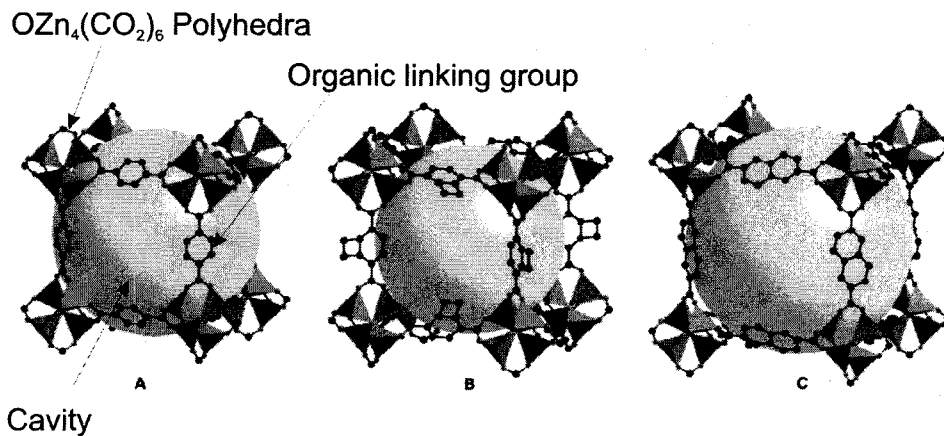
탄소나노튜브의 수소저장은 다른 많은 고체 수소저장 물질들보다 많은 논란의 대상이 되고 있기는 하지만 ([그림 2]), 그것의 독특한 구조적 특성 때문에 매력적인 고체 수소저장 매체로서 간주되어 아직까지 많은 연구가 되고 있다. 예로 탄소나노튜브는 표면의 오염이 거의 없는 물질로 활성화가 거의 필요 없는 물질이다. 단일벽나노튜브의 경우 모든 탄소 원자들이 표면에 노출되어 있어서 높은 surface-to-bulk 원자비이고 자연히 표면의 활성이 매우 높다. 또한 나노재료이기 때문에 세공 내에 상당량의 수소를 저장할 수 있는 충분한 기공 공간이 있다. 로프형 단일벽나노튜브 경우 외벽 활성점, 그르브(grooves), 튜브간 채널(interstitial channels) 과 같은 흡착사이트를 가져, 모든 부분에 수소가 다 흡착할 수 있어서 수소의 저장량을 크게 높일 가능성이 있다.



[그림 2 : 탄소나노튜브 수소저장 요약]

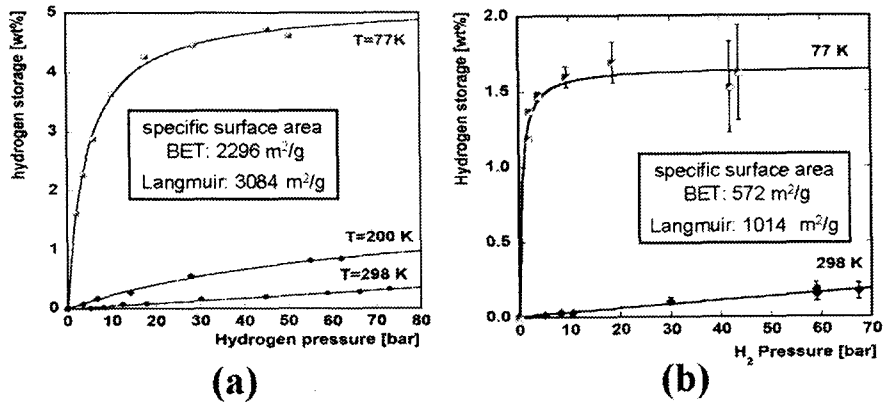
### 5. 유기금속구조물(metal-organic frameworks (MOFs))

유기금속구조물은 organic dicarboxylate moieties를 사용하여 복합금속다면체를 적절히 결합해 줌으로서 형성되는 결정물질 군이다. 이 구조물은 매우 안정적이며 균일한 크기의 조화를 이룬 공동(cavity)을 가져 그 속에 다량의 기체를 저장할 수 있다. ZnO<sub>4</sub>가 사면체 다각형(tetrahedral polyhedra)을 형성하고 benzene dicarboxylate 이온이 리간드(ligand)를 형성하는 MOF-5는 MOFs의 전형적인 형태로 간주된다. MOFs-5의 단결정 X-ray 구조를 [그림 17a]에 나타내었다. MOFs의 다른 일반적인 예는 IRMOF-6와 IRMOF-8로 유기링크그룹에서 분류하면 MOF-5와는 다르다 ([그림 3b]와 [그림 3c]).



[그림 3 : (A) MOF-5, (B) IRMOF-6 and (C) IRMOF-8 단결정 기본구조]

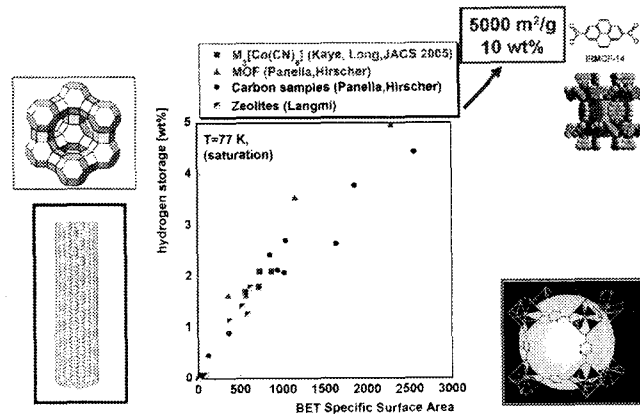
Rosi 등은 극저온과 상온에서 MOFs-5의 수소저장 거동을 연구하였다. 77 K에서 측정된 type-I 흡착등온곡선에서 MOF-5의 수소저장용량을 측정하면 수소를 가역적으로 4.5 wt% 저장됨을 알 수 있다([그림 4a]). 그러나 이 수소저장용량을 상온에서 측정하면 1 wt% 정도로 감소한다고 보고하고 있다. 한편 MOF-5의 비표면적이 작아지면 수소저장 용량도 같이 감소하였다([그림 4b]).



[그림 4 : 상온(a)과 77K(b)에서 수소저장 등온곡선]

## 6. 나노재료 표면적과 수소저장량의 관계

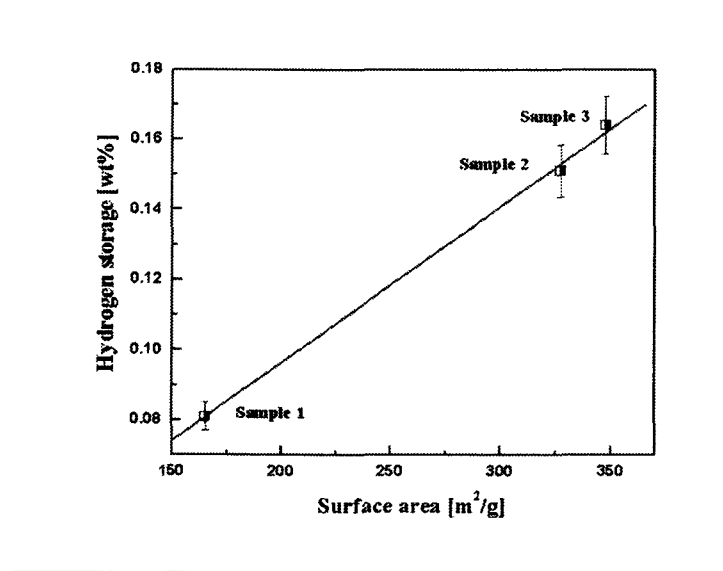
그밖에도 수소의 저장능력을 보이는 재료가 다양히 보고되어 있다. 지금까지 보고된 여러 가지 새로운 재료의 비표면적과 수소저장량의 상관관계를 나타낸 그래프를 [그림 6]에서 보였다. [그림 6]에서 알 수 있듯이 수소저장량은 거의 비표면적에 비례하는 값을 보인다. 결론적으로 FreedomCAR의 목표치 10 wt%를 충분히 만족시키는 고상수소저장재료는 5000 m<sup>2</sup>/g 이상의 비표면적을 가져야하며, 비표면적이 충분히 높은 고상 나노 다공성물질을 개발하면 충분한 양의 수소를 저장할 수 있음을 예시하고 있다.



[그림 6 : 수소저장량에 미치는 수소저장재료의 표면적의 영향]

## 7. 탄소나노튜브의 표면적이 수소저장량 향상에 미치는 영향

본 실험에서는 탄소나노튜브의 표면적이 수소저장량에 미치는 영향을 관찰하기 위해 서로 다른 표면적을 가진 탄소나노튜브를 합성하여 각 탄소나노튜브의 표면적과 수소저장량을 측정하여 그 결과를 [그림 7]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는바와 같이 표면적이 증가함에 따라 수소저장량이 비례하여 증가함을 알 수 있다.



[그림 7 : 탄소나노튜브 표면적에 따른 수소저장량의 변화]

## 8. 결 론

이 논문에서는 탄소나노튜브, 금속간수소화물, 금속착수소화물, 유기금속구조물, 클래스레이트수소화물과 같은 새로운 고체수소저장기술을 고찰하였다. 그 결과 표면적이 증가할수록 수소저장량이 증가함을 알 수 있었다.

## 감사의 글

이 연구는 산업자원부가 지정한 KIST 수소연료전지사업단의 지원을 받아 수행하였습니다.

## 참 고 문 헌

1. Rosi N. L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D. T., Kim J., O'Keeffe M., Yaghi O. M., "Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks", *Science*, 300, 1127-1129(2003).
2. Hirscher M., Proceedings of IPHE International Hydrogen Storage Technology Conference, 19-22 June 2005, Lucca, Italy.
3. Renju Zacharia, Keun Young Kim and Kee Suk Nahm, *Korean Chem. Eng. Res.*, 43(4), 439-451(2005).