

나노구조물질을 이용한 고체수소저장 기술 동향

Renju Zacharia · 김근영 · 남기석[†]

전북대학교 화학공학과
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14
(2005년 7월 12일 접수, 2005년 8월 10일 채택)

Advances in the Technology of Solid State Hydrogen Storage Methods Using Novel Nanostructured Materials

Renju Zacharia, Keun Young Kim and Kee Suk Nahm[†]

National Nanotechnology Integration Center and School of Chemical Engineering and Technology,
Chonbuk National University, 664-14, 1 Ga, Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea
(Received 12 July 2005; accepted 10 August 2005)

요 약

수소저장기술은 수소경제를 달성하기 위해 개발해야 할 핵심요소기술이다. 이 논문에서는 고체수소저장기술의 최신 개발 동향을 고찰하였다. 나노구조 탄소계 물질(nanostructured carbon materials), 유기 금속구조물(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. 또한 수송용 탑재형 수소저장 응용을 목적으로 안전하면서도 가역적 고밀도 수소저장이 가능한 기능성 신 나노재료의 개발 방향을 제시하였다.

Abstract – This article provides a panoramic overview of the state-of-the-art technologies in the field of solid-state hydrogen storage methods. The emerging solid-state hydrogen storage techniques, such as nanostructured carbon materials, metal organic framework (MOFs), metal and inter-metal hydrides, clathrate hydrates, complex chemical hydride are discussed. The hydrogen storage capacity of the solid-state hydrogen storage materials increases in proportion to the surface area of the solid materials. Also, it is believed that new functional nanostructured materials will offer far-reaching solutions to the development of on-board hydrogen storage system for the application of the transportation vehicles.

Key words: Renewable Energy, Hydrogen, Nanostructure Materials, Clathrates, Metal Organic Frame Works, Metal Hydrides, Solid-state Hydrogen Storage, Greenhouse Gases

1. 서 론

올해 들어 기후환경협약이 실질적으로 가동되고, 또한 오일 유가가 매일 최고가를 갱신하면서 석유를 대체할 수 있는 신에너지의 개발이 절실해졌다. 현재 에너지수요를 충족시키기 위해 인류가 사용하고 있는 에너지원은 재생 불가능한 화석에너지이다. 산업화가 가속화되면서 재생 불가능한 화석연료의 사용량은 엄청나게 증가하여 고갈의 위기에 처해 있으며, 연소과정에서 부산 되는 유해물질은 환경과 자연생태계의 파괴를 초래할 것으로 예측 된다[1]. 과학자로부터 일반인에 이르기까지 모든 사람들이 이러한 어려운 문제를 잘 인지하고 유해물질의 배출이 없으면서도 지속적으로 공급이 가능한 신재생에너지원의 개발에 주력하고 있다[2, 3]. 수소는 이 목

적에 가장 부합되는 미래의 에너지원이다.

수소는 지구상 어디에나 풍부히 존재하는 물로부터 지속적으로 제조할 수 있어서 그 원료가 고갈될 염려가 없으며, 연소하면 공해 물질은 거의 배출하지 않고 다시 물을 생산하는 청정에너지이다[4, 5]. 그러나 수소를 에너지원으로 사용하는 수소에너지경제가 실현되기 위해서는 수소의 제조, 저장, 운송 등 극복해야 할 기술적 과제가 아직 산적해 있다[6-8]. 그중에서도 수소저장은 수소에너지 이용을 현실화하는데 가장 중요한 기술이다[9]. 특히 화석연료의 고갈이 앞당겨 질것으로 예견되는 현 시점에서 구조적으로 화석에너지에 전적으로 의존할 수밖에 없는 자동차나 항공기와 같은 수송용 운반체의 경우 탑재형 수소저장기술 개발은 가장 우선적으로 해결해야 할 기술이다[10, 11]. 수소를 수송용 자동차의 연료로 사용하기 위한 필수 조건은 수소를 고밀도로 저장하여야 하며, 수소의 저장과 방출 속도가 빨라야 한다. 그러나 아직까지는 이 조건을 만족하는 수소저

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nahmks@chonbuk.ac.kr

장기술은 압축기체수소저장(compressed gas hydrogen storage)과 액체수소저장(liquid hydrogen storage)이라고 할 수 있으나, 안전성 관점에서 이 두 저장방법은 기술적으로 해결해야 할 문제점이 아직 많다. 최근에는 안전하면서도 가격적으로 고밀도 수소저장이 가능한 수소저장매체의 개발이 연료전지 실용화기술 개발과 함께 활발히 진행되고 있다. 특히 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs), 유기금속구조물(metal-organic frameworks, MOFs), 금속수소화물(metal hydrides), 금속착수소화물(complex chemical hydrides), 클레이트수화물(clathrate hydrates) 등 새로운 나노구조 물질이 수송용에 가장 적합한 탑재형 수소저장매체로 평가되어 최근에 활발히 연구 개발되고 있다[12-15]. 아직은 이들 재료의 수소저장/방출 특성에 관한 연구가 초보단계이지만 장기적으로 수송용 수소저장기술을 해결해 줄 것으로 예상되어 국내외적으로 많은 관심을 끌고 있다.

이 논문에서는 위에서 언급한 수소저장매체를 중심으로 고체수소저장기술 개발 현황을 고찰하고 향후 기술개발 방향을 논의하였다. 먼저 기존 화석연료의 문제점을 점검하고 수소에너지경제로 전환의 필요성을 제시하였다. 수송용 응용을 위해 개발하여야 할 수소저장기술의 개발 목표를 고찰하였다. 끝으로 대표적인 고상수소저장기술을 심도 있게 검토하고 향후 수송용 탑재 수소저장재료의 개발 방향을 제시하였다.

2. 수소에너지경제의 필요성

화석연료는 인류에게 가장 중요한 에너지원으로 크게 석유, 천연가스, 석탄으로 분류된다[16]. 화석연료는 재생이 불가능한 에너지 형태로, 인구증가, 산업발전, 생활수준이 향상되면서 세계적으로 그 수요가 엄청나게 증가하고 있다. 또한 화석연료는 특정 지역에 매장량이 집중되어 궁극적인 에너지자원으로 그 역할을 다 하기는 어렵다. Fig. 1은 화석연료의 불균형적인 생산과 소비 형태를 잘 나타내고 있다[7, 16].

개발도상국들의 경제성장 속도가 빠르게 진행되면서 에너지 소비가 급속히 증가되어 국제석유가의 급등은 당분간 피할 길이 없게 되었다. 현재 보유한 화석연료 중 석유의 경우 최대 40년, 천연가스

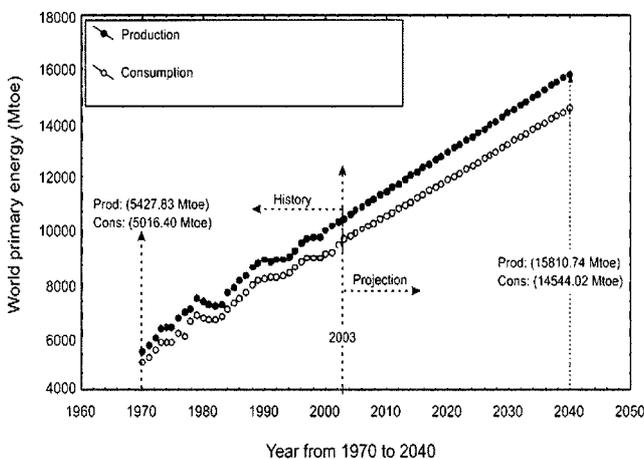


Fig. 1. The global variation in the production and consumption of fossil fuels. All fuels are converted into the units of million tones of oil equivalent (Mtoe). The production and consumption between 2003 and 2040 are predicted based on past data [7].

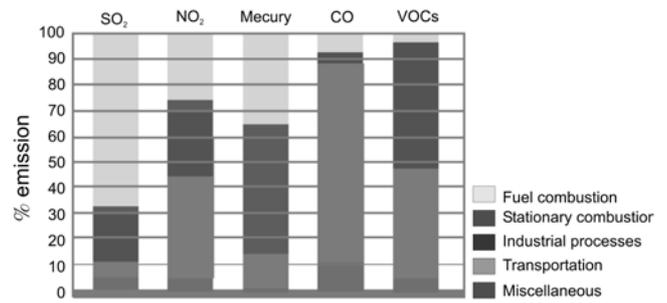


Fig. 2. The contribution of various sectors to the emission of greenhouse gases(%) in U.S.[21]. It can be seen that the transportation sector contributes significantly to increased emission of oxides of carbon and nitrogen, and VOCs.

는 60년, 비교적 풍부한 석탄은 앞으로 164년 정도 지나면 고갈될 것으로 평가되고 있다[7, 15]. 이처럼 에너지 소비는 증가하고 매장량은 감소하여 화석연료를 기반으로 하는 경제시스템이 한계에 도달하여 에너지의 안전한 공급을 위해서는 재생 가능한 에너지 경제로의 전환을 과감히 시도하여야 한다.

화석연료의 사용으로 인해 인류가 직면하고 있는 또 하나의 문제는 화석연료가 연소하면서 발생하는 유해가스가 환경을 크게 오염시키고 있으며 CO₂ 배출에 기인한 온실효과로 지구의 온도가 상승하여 생태계의 파괴를 초래하고 있다[17, 18]. CO₂의 배출량을 두드러지게 증가시키는 산업분야는 Fig. 2에 보인바와 같이 수송, 생산, 전력 산업[19, 20] 분야인데, 수송분야 산업이 전체 온실가스 배출량의 70% 이상을 차지하고 있으며 현재 경트럭과 승용차가 소모되는 화석연료의 많은 부분을 차지하고 있다(Fig. 3[22]). 이러한 불균형은 2025년까지 지속될 전망이다.

수송산업의 연료를 재생 가능한 청정에너지로 대체하면 에너지 효율을 높일 수 있으며, 온실효과 가스의 발생도 크게 감소시킬 수 있다.

교토 기후협약 의정서의 서명은 CO₂와 기타 온실가스의 감축의 계기를 마련하여 지구환경 변화를 예방하고 친환경 에너지경제 시스템을 구축하게 하였다[23, 24]. 재생 가능한 에너지원사용은 내연

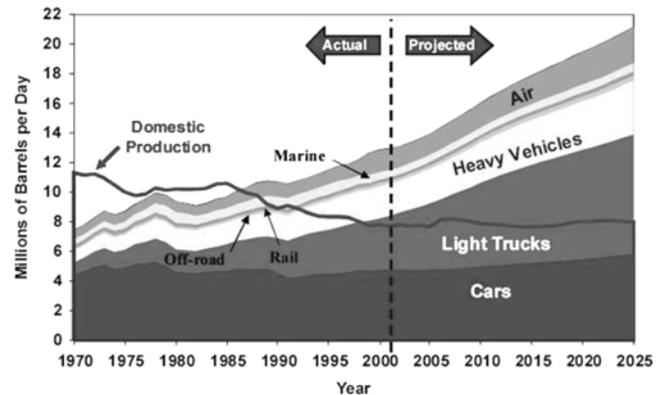


Fig. 3. The relative proportions of fossil-fuel use in U.S. by different transportation modes projected to year 2025 [22]. It is evident that the light trucks and cars that are predominantly used for private conveyance use considerable proportion of the fuels.

기관의 에너지효율을 크게 향상시킨다. 예로 기존의 화석연료를 사용하면 내연기관이 평균 35%의 에너지효율을 보이는 반면 재생 가능한 에너지원을 이용할 경우 85%의 높은 효율을 얻는다[25]. 기술련을 이용한 차량의 내연엔진의 경우 연료를 연소하여 기계적인 힘을 얻는데 변환효율이 30%에도 미치지 못하는 반면, 재생 가능한 에너지원을 이용한 수소연료전지를 통해 동력을 얻는 자동차의 경우 60% 이상의 변환효율을 얻을 수 있다[26, 27].

위에서 언급한 경제적, 환경적 요인 때문에 화석연료를 기반으로 한 현재의 에너지경제 시스템은 재생 가능한 연료를 기반으로 한 에너지경제 시스템으로 과감히 전환되어야 한다. 수소경제야말로 미래의 에너지경제를 이끌어갈 가장 적합한 에너지 체계이다. 수소경제로 전환하기 위해서는 수소의 제조와 저장기술의 발전이 반드시 수반되어야 한다.

3. 수소저장기술

수소는 무색, 무취, 무미, 무독성의 가연성 기체로서 단위 질량당 에너지밀도가 매우 큰 특성을 지니고 있다. 수소는 우주 전체에 존재하는 가장 풍부한 원소(질량 퍼센트로 약 75%)이지만 높은 반응성 때문에 일반적으로 순수한 수소의 형태로 존재하지는 않는다. 그러나 수소를 수송 분야의 에너지원으로 사용하기 위해서는 수소의 물리적 상태의 변화가 필요하다(Fig. 4).

수소는 $-262\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 70.6 kg/m^3 의 밀도를 가진 고체 상태로 존재하고, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상 1 bar 상태에서는 0.089 kg/m^3 의 밀도의 가스 상태로 존재한다. 수소는 3중점(triple point)과 임계점(critical point) 사이의 작은 영역에서 밀도가 70.8 kg/m^3 ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$)인 액체상태로 존재한다(Fig. 4에서 검정색 영역으로 표시). 상압 조건에서 수소는 Van der Waals 상태방정식의 거동을 따른다. 수소가 갖는 에너지로서의 특성은 수소의 물리적 상태에 크게 의존한다. 상태도에 따르면 수소를 기체로 저장하면 수소분자들이 용기 안에 일정한 형태를 유지하지 않고 임의적으로 채워져 저장된다. 따라서 가한 압력에 따라 수소의 저장량은 증가하며 700 bar 정도의 압력에서는 약 10 wt%의 수소가 저장되는 것으로 알려져 있다. 그러나 고압을 견뎌주는 용기재질의 개발과 실제 이용에는 위험성이 항상 뒤

따른다는 문제점이 있다. 수소를 액상으로 저장하는 경우는 수소분자들이 응축이 되어 액체상태로 용기 안에 저장되는데 수소를 액체로 유지하기 위해 극저온을 필요로 하며 이용 시 액체수소의 증발에 의한 손실이 크다는 단점이 있다. 수소를 수송용에 이용할 때는 대부분이 고압기체저장과 액체저장을 혼용한 고압액체수소저장방법을 택하고 있다. 수소를 수송 부분의 연료로 사용할 수 있는지는 두 가지 인자, 즉 비에너지(specific energy)와 에너지밀도(energy density)에 의해 결정된다. 비에너지는 연료에 함유된 알짜 에너지(net energy)로서 연료의 단위질량당 에너지이며 연료 공급 시간을 결정한다. 에너지밀도는 알짜 에너지/연료의 단위부피(kWh/m^3)로 표현하며 연료저장시스템 부피는 수소의 에너지밀도에 의해 좌우된다. 상온, 상압 조건에서 수소의 에너지밀도는 화석연료의 1/10 수준으로 낮다[29]. 이러한 관점에서 고압수소기체저장이나 액체수소저장기술은 수송용 응용에 적합한 수소저장기술이 아니며, 그 외의 수소를 고밀도로 저장할 수 있는 기술이 개발되어야한다. 이를 위해서는 수소기체저장이나 액체수소저장의 한계를 피할 수 있는 저장기술의 개발이 필요하다. 그 방법을 Fig. 5에서 보인 수소저장 메커니즘에서 잘 예측할 수 있는바와 같이 높은 표면적을 갖는 고체저장재료에 흡착의 수단으로 저장하거나, 고체저장재료의 격자 사이에 저장하는 기술, 혹은 고체저장재료와 화학반응을 통해 저장되는 방법들이 있다. 현재까지 개발된 이 부류에 속한 수소저장매체들의 수소저장밀도는 Fig. 6에 잘 나타나있다.

4. 수송용 수소저장기술 개발 목표

수소를 수송용 연료로 사용할 때 수소저장 용량의 목표치는 나라마다 다소 다르다. 예를 들면, 미국의 경우 일반적인 2,000 kg인 승용차의 주행거리인 600-700 km를 기준으로 수소저장의 기술개발 목표를 삼는 반면, 유럽과 일본의 경우는 1,000 kg의 차량을 기준으로 기술개발의 목표치를 설정하고 있다[32]. 미국에서는 기술개발에 에너지성(DOE)과 자동차 연구를 위한 US 의회(US Council for Automobile Research)의 파트너쉽인 FreedomCAR 프로젝트가 제안한 기술기준을 사용하고 있다[33]. 일본은 world-energy network (WE-NET)가 추천한 기술기준을 사용하고 있다[34]. 실제 응용을 위

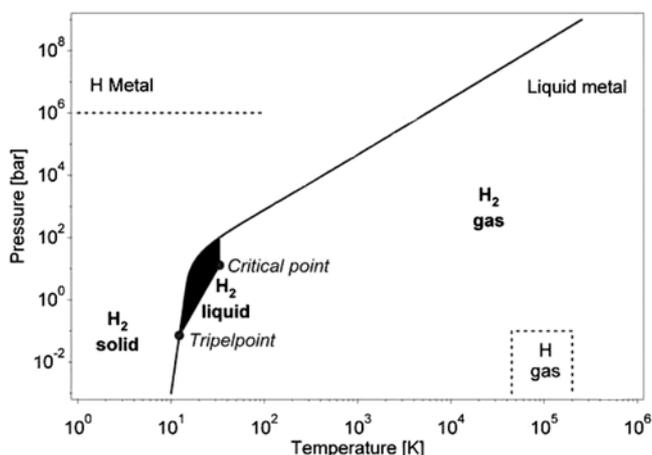


Fig. 4. The primitive phase diagram of hydrogen. Figure adapted from [28].

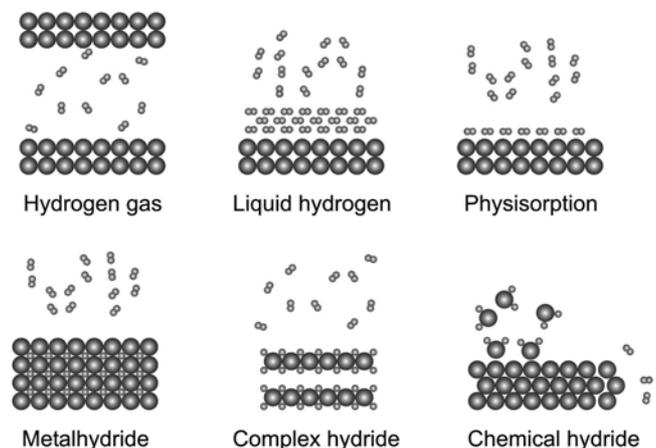


Fig. 5. Schematic model of hydrogen adsorption on various materials [30].

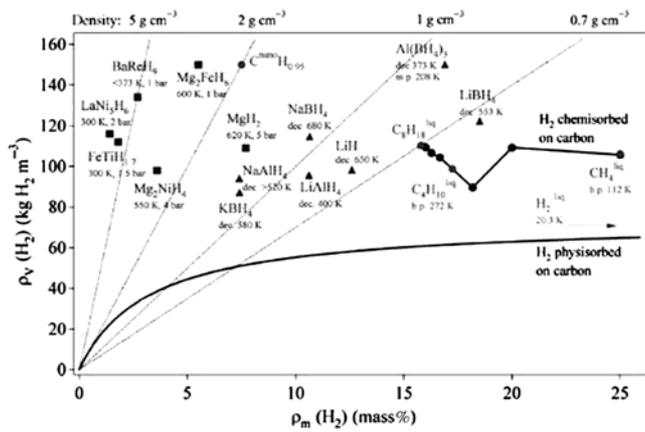


Fig. 6. Stored hydrogen by volume and by mass. The graph shows volumetric hydrogen density ρ_v versus gravimetric hydrogen density ρ_m for various materials to store hydrogen by bulk absorption, surface adsorption, or compound formation; dec. is the decomposition temperature, m.p. is melting point, and b.p. is boiling point. The container is not taken into account [31].

해 필요한 중요한 수소저장 기술요소들은 비에너지, 에너지밀도, 수소방출 온도, 수명, 충전 시간이다. FreedomCAR, WE-NET, IEA (International Energy Agency)가 제시한 2010년에 달성해야 할 수소저장 목표를 Table 1에서 비교하였다[32]. Table 1에서 알 수 있듯이 FreedomCAR 프로젝트에서 가장 높은 목표치를 설정하고 있다.

Table 2에서 알 수 있듯이 2010년 비에너지 목표치는 2 kWh/kg 이다[35]. 비에너지는 최대시스템 질량 당 알짜이용에너지로부터 계산한다. 저장매체와 함께 수소의 비에너지는 중량저장용량으로 쉽게 표현하고 목표치는 6.5 wt%(2 kWh/kg)에 해당 한다[33].

비에너지 측정 시 시스템 중량에는 연료공급 인프라와 관련된 하드웨어의 중량도 포함되어 있다. 새로운 저장재료를 개발할 때 기

Table 1. Technical benchmarks and selection criteria for on-board hydrogen storage system proposed by different national and international organizations [32]

Storage parameter	DOE	WE-NET	IEA
Gravimetric capacity (wt%)	6.5	>3	5
Volumetric capacity (kg H ₂ /m ³)	6.2	NA	NA
Desorption temperature (°C)	NA	<100	<100
Cycle life (number)	500	>5000	NA
Refueling time (min)	5	NA	NA

Table 2. R&D targets for on-board hydrogen storage system for years 2010 and 2015. Based on the data from [33]

Storage parameter	2010	2015
Gravimetric capacity (kWh/kg)	2	3
Volumetric capacity (kWh/L)	1.5	2.7
Storage system cost (\$/kg H ₂)	4	2
Fuel cost (\$/gallon gas equivalent)	1.5	1.5
Min. and Max. operation temperature (°C)	-30/85	-40/85
Cycle life (number)	1000	1500
Transient response time (s)	0.75	0.5
Safety	Meets applicable standard	Meets applicable standard

준이 되는 척도는 Table 1과 Table 2에 보인 FreedomCAR가 제안한 목표를 만족하는지를 항상 검토하여야 한다.

마이크로나노 다공성 고체재료가 지난 수년간 새로운 수소저장 매체로 많은 관심을 끌고 있다[13-14, 18]. 그중에서도 집중적으로 연구개발되고 있는 재료는 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs), 유기금속구조물(metal-organic frameworks, MOFs), 금속수소화물(metal hydrides), 금속착수소화물(complex chemical hydrides), 클래스레이트수화물(clathrate hydrates), 제올라이트(zeolites) 등 새로운 나노구조 물질이다. 이 물질들의 공통적인 특징은 매우 큰 비표면적을 갖고 있어 수소가 화학/물리 흡착할 수 있는 많은 미세 기공을 가졌다는 점이다. 이 물질들은 높은 에너지밀도로 인해 이동형 연료전지 산업에서 매우 중요하게 고려하고 있는 수소저장재료이다. 다음에는 이러한 새로운 고체수소저장 물질의 수소저장 특성에 대하여 논의하겠다. 물론 이들 다공성 물질의 수소저장 거동에 대한 연구는 아직 초기단계 수준이다. 그래서 물질들의 수소저장 특성은 FreedomCAR 프로젝트에서 제안하고 있는 목표 즉, 중량 및 체적 수소저장용량을 기준으로 두고 논한다. 이러한 물질들이 높은 중량/체적수소저장용량을 보인다면 정지형 대량 에너지저장 분야에서 실질적으로 쓰일 수 있을 것이다.

5. 고체수소저장기술

5-1. 금속/금속간 수소화물(metal/inter-metal hydrides)

금속과 금속간 합금이 250-650 K의 온도범위에서 가역적으로 수소와 반응한다는 것은 이미 1960년대에 발표되었다[36]. 2족 원소들과 전이금속은 일반적으로 수소화물을 형성하는 금속인 반면에 란타넘 및 악티늄 계열 원소, Ti, V 그룹 원소들은 금속간 합금을 형성하는 것으로 알려져 있다[36]. 전이금속의 2상 수소화물은 금속 성질을 띄고 있으며 일반적으로 금속수소화물이라 명명한다. 금속수소화물의 조성은 일반적으로 MH_x로 표현하고 압력과 온도에 따라 다양한 상을 형성 한다[37]. 금속간수소화물에 속한 금속수소화물중에 가장 잘 알려져 있는 수소화물은 AB_nH_x 조성으로 표시되는 금속간수소화물이다. 이 조성식에서 원소 A는 희토류 금속, 알칼리 토류금속, 마그네슘(Mg)으로 안정한 2상 수소화물을 형성하는 금속이며, 원소 B는 일반적으로 전이금속 혹은 알루미늄(Al)으로 안정한 수소화물은 형성하지는 않지만 H₂ 분자를 해리시키는 것을 도와주는 금속이다. 전형적인 예로 B는 Ni, Co, Cr, Fe, Mn 등의 전이 금속이다[37]. 금속수소화물의 가장 관심을 끈 특성 중의 하나는 수소저장 체적밀도가 극히 높다는 것이다. 예로 LaNi₅ 경우 체적밀도가 115 kg/m³에 달한다[28]. 금속/금속간 수소화물의 수소 흡/탈착 거동은 압력-조성-온도(pressure-composition-temperature, PCT) 곡선을 이용하여 알 수가 있으며 최대/유효 수소저장용량도 얻을 수 있다. 금속간합금과 수소가 반응하여 수소화물을 형성하는 반응식은 다음으로 나타낸다[36].



여기서 ΔQ 는 van't Hoff plots을 이용하여 실험적으로 얻어진 흡착 엔탈피이다. Fig. 7은 다양한 금속수소화물의 van't Hoff plots 결과를 보여 준다[38].

비록 금속간수소화물이 높은 수소저장량 즉, H/M 값이 1보다 크

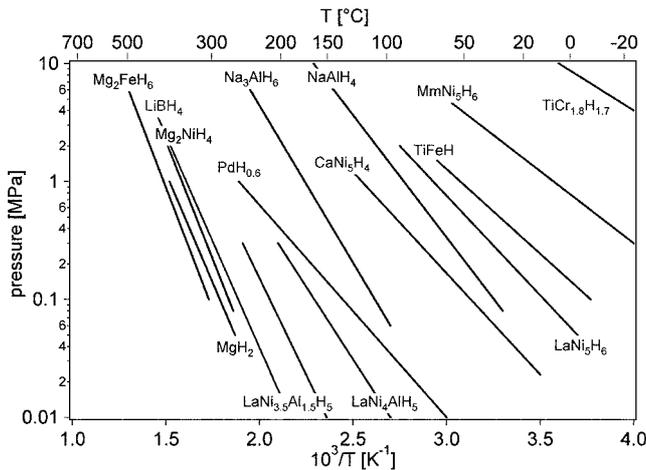


Fig. 7. Van't Hoff plots of some metals and intermetal alloys [38].

게 나타내지만 전이금속이나 란타넘계 원소의 중량이 높기 때문에 일반적으로 1-2 wt%의 낮은 중량수소저장용량을 보인다. 반대로 Mg를 포함한 2상 금속수소화물은 3.3-7.7 wt%의 높은 수소저장용량을 보이고 있다. 수송용 응용의 수소저장매체로 사용하고자 하는 금속/금속간 수소화물의 경우는 수소화물이 1-10 bar의 압력범위와 270-360 K의 온도범위에서 수소를 방출하여야 한다. 이런 관점에서 Mg 수소화물이나 ZrNi, ZrMn₂와 같은 금속간수소화물은 높은 수소저장용량을 보이는 데도 불구하고 높은 수소 탈착온도를 요구하기 때문에 수송용 수소저장매체로 적합하지 않은 것으로 여겨져 왔다. 한편 대부분의 금속간수소화물은 1 wt%의 낮은 가역 수소저장용량을 보이기 때문에 실제 수소저장매체로 쓰이지 않을 것으로 예측된다.

수소화물을 형성하는 7가지 군의 금속간수소화물을 Table 3에 그들의 원형 및 구조와 함께 수록하였다. 금속수소화물을 실제 응용하기 위해 개발할 때는 흡/탈착 압력간에 생기는 hysteresis 때문에 발생하는 비효율성, 활성화의 용이성, 공기에 대한 민감성, 흡/탈착 속도, 안정성 등을 고려해야 한다. 이러한 요인들 중에서 수소의 흡/탈착 속도가 많은 응용에서 가장 중요한 기술적 인자가 된다. 이러한 관점에서 AB₅형 금속간합금이 특별히 관심을 끄는 재료이다. 여기서 A 원소의 선택적 산화는 금속 A를 표면에서 분리하는 결과를 초래하며, 표면에서 촉매 성분으로 작용하는 B 금속은 수소분자의 흡착과 해리를 증진시키는 역할을 한다. AB₅형 금속간합금의 다른 중요한 특성은 합금을 이루고 있는 성분원소의 일부뿐 아니라 혹은 전부를 다른 금속으로 대체하여 작동온도나 압력을 바꿀 수 있다는

Table 3. The families of hydride forming intermetallic compound, their prototypes and structure [28]

Intermetallic compound	Prototype	Structure
AB ₅	LaNi ₅	Haucke phase, Hexagonal
AB ₂	ZrMn ₂	Laves phase, Hexagonal, cubic
AB ₃	CeNi ₃	Hexagonal
A ₂ B ₇	Y ₂ Ni ₇	Hexagonal
A ₆ B ₂₃	Y ₆ Fe ₂₃	cubic
AB	TiFe	cubic
A ₂ B	Mg ₂ Ni	cubic

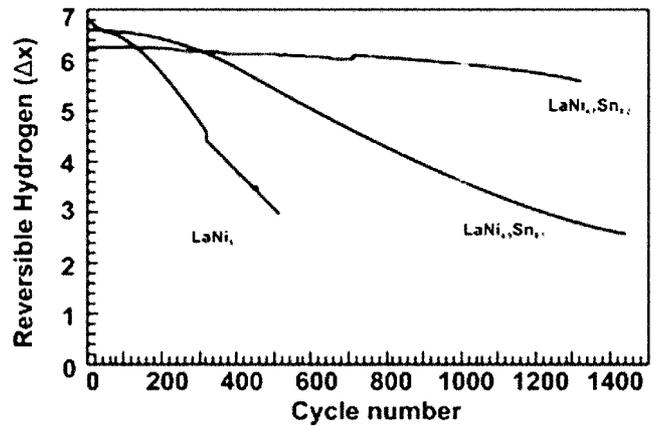


Fig. 8. The change in the plateau pressure of LaNi₅ with substitution of Ni with Sn [36].

것이다. PCT 도표에서 특정온도에서의 평형압력을 간단한 첨가반응을 통해 거의 2배의 크기로 바꿀 수 있다. 이 영향은 Fig. 8에 잘 나타나 있는데 LiNi₅의 중간 평형압력을 Ni원소를 Sn원소로 부분 치환함으로써 거의 2배의 크기로 변화시킬 수 있다.

체심입방구조를 갖는 수소흡착합금은 높은 수소저장량 때문에 많은 관심의 대상이 되고 있다[39]. 전형적인 예로 Ti-V-Mn, Ti-V-Cr, Ti-Cr-(Mo,Ru)를 들 수 있으며 이들의 수소저장량은 3 wt% 정도 된다. 이 물질들은 PCT 도표에서 2개의 평형압력을 보이는데 이는 2개의 다른 수소화물상이 형성되고 있음을 나타낸다[39]. 2개의 평형압력이 상당히 차이가 나거나 평형압력이 기울기를 보이는 금속간수소화물은 실제 응용에 적합하지 않다.

금속/금속간 수소화물 중에서 마그네슘(Mg)에서 유도된 금속수소화물은 수소저장 용량이 지금까지 알려진 어떤 금속수소화물보다도 높다. 예를 들면 마그네슘의 2성분 수소화물인 MgH₂는 이론 수소저장용량이 7.6 wt%에 달한다[40]. 그러나 Mg와 MgH₂의 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 MgH₂와 공존하는 수소기체의 압력은 낮다[41]. 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[41]. 그러나 이 산화막은 수소 분위기에서 400 °C 이상의 온도로 가열하면 제거 된다[42]. 수소화 속도가 낮은 또 다른 이유는 Mg 표면에서 수소분자가 서서히 해리되기 때문이다. 이런 해리장벽은 Ni이나 Pd 과 같은 금속 촉매를 소량 Mg에 첨가함으로써 감소시킬 수 있다. Mg에 Ni를 첨가하여 기계적 밀링방법으로 합금을 형성하면 Ni의 조성이 0-50%까지 증가함에 따라 수소화/탈수소화 반응속도가 단조롭게 증가 한다[43]. 그러나 반응속도의 증가는 MgNi상의 형성, 표면적의 변화 및 결함 밀도의 증가 등의 여러 요인에 기인할 수 있다.

Density functional theory를 이용하여 Mg 내에서 수소의 움직임을 연구하면 MgH₂의 수소 방출속도가 수소의 낮은 확산속도에 기

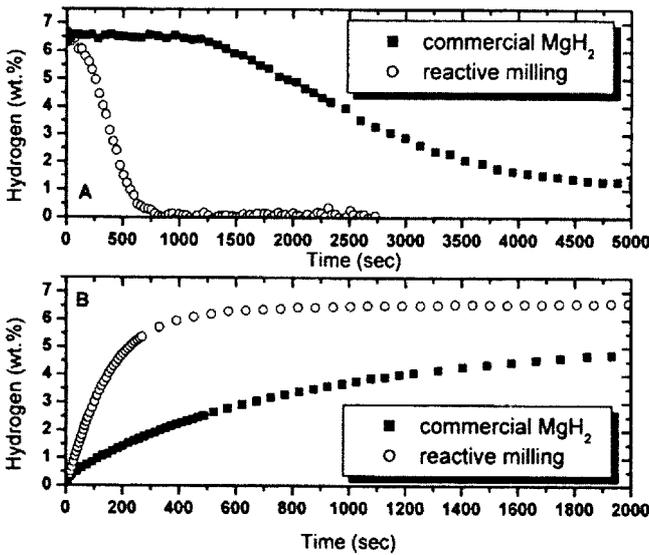


Fig. 9. Hydrogen sorption kinetics at 623 K of commercial magnesium hydride and of magnesium + graphite ball-milled under 4 bar of hydrogen at 563 K during 5 hrs (a) desorption under 0.07 bar of hydrogen, (b) adsorption under 10 bar of hydrogen.

인함을 알 수 있다[44]. 이 확산제어 공정에서 bulk-to bulk 확산에 해당하는 활성화 장벽은 155 meV 정도 된다. 이 bulk-to bulk 확산이 낮은 활성화 장벽을 갖는 것은 상온에서 확산속도가 $2.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 인 것으로부터 알 수 있다. 한편 bulk에서 표면으로 수소가 확산하는 에너지장벽은 500 meV으로 매우 크다. 큰 에너지장벽은 실제로 확산속도를 실온에서 $4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 정도로 감소시켜서 Mg의 수소화/탈수소화 속도를 낮춘다. 낮은 속도를 해결하고자하는 연구가 많이 되었다. 연구결과에 따르면 마그네슘의 결정크기를 나노미터로 줄이면 실온에서 수소화 반응속도를 증가시키는데 매우 효과적이다[45-47]. 나노크기 결정 마그네슘이 수소화 반응속도를 촉진하는 것은 그레인 경계 주변에서 수소의 확산속도가 빨라지기 때문으로 설명된다[48].

금속수소화물에 질소가 결합된 금속-N-Hx 아마이드(amides) 형태는 최근에 Chen 등에 의해 개발된 수소저장재료로 수소저장량이 5 wt% 이상에 도달하는 우수한 수소저장매체로 보고 되었다[49].

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[32]. 특히 실용화를 위해 수소저장 및 방출시 수반되는 열전달 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 들어서 고압수소기 체저장 용기에 금속수소화물을 결합하여 수소의 저장용량과 안전성을 동시에 증가시키는 노력을 하고 있다[30].

5-2. 금속착수소화물(complex chemical hydrides)

Li, Mg, B 등과 같은 주기율표상의 1, 2, 3족 경금속 원소들은 화학결합으로 수소를 저장하는 금속착수소화물을 형성 한다[50, 51]. 금속착수소화물은 중심원자가 AlHx인 경우 알라네이트 수소화물(alanate hydrides), BHx인 경우 붕소계 금속수소화물(metal hydroborates)라고 명명하기도 한다. 대표적인 알라네이트 수소화물은 NaAlH₄,

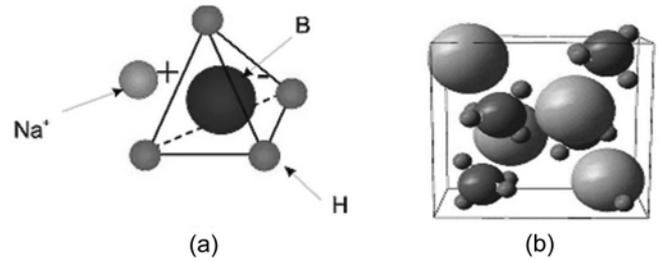
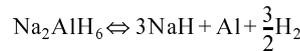
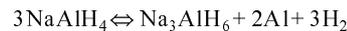


Fig. 10. Molecular structure of NaBH₄. (a) Sodium, boron and hydrogen are represented by green, blue and red spheres. Right panel (b) shows the crystal structure of the same.

LiAlH₄ 등이 주로 연구되고 있으며, 붕소계 금속수소화물은 주로 LiBH₄, KBH₄, NaBH₄ 등이 있다. 이러한 금속착수소화물들은 수소저장 증량밀도와 부피밀도가 매우 높다. 예로 Mg₂FeH₆, Al(BH₃)₃ 등과 같은 금속착수소화물은 수소저장밀도가 150 kg/m³로 가장 높은 체적밀도를 보인다[9]. 마찬가지로 LiBH₄는 지금까지 알려진 금속착수소화물 중에서 상온에서 가장 높은 체적용량(18 wt%)를 나타내는 물질이다[9, 52]. 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 전형적인 예는 NaBH₄(sodium borohydride)이다. 대부분의 금속착수소화물과 같이 Fig. 10의 (a)에 보인바와 같이 사면체 구조(tetrahedral structure)를 가지며, 수소는 사면체의 중앙에 위치한다.

금속착수소화물의 급격한 수소화/탈수소화 반응은 NaAlH₄ 금속착수소화물의 분해과정을 통해 알 수 있다. 반응은 2단계로 진행된다[51, 53].



각 반응단계에서는 3.7, 1.9 wt%의 수소를 방출할 수 있어서 이론적으로는 총 5.6 wt%의 수소를 저장할 수 있다[53]. 반응단계 (1)의 수소분해 공정은 가역적이지만 실제 응용에 알 맞는 조건에서 반응이 일어나지 않는다[51]. 그러나 최근 Ti과 같은 금속촉매를 사용함으로써 적당한 조건에서도 가역적인 반응이 일어난다[38]. 핵자기공명연구(nuclear magnetic resonance study)를 통해 Ti이 NaAlH₄의 수소화/탈수소화 반응에서 촉매 어떤 역할을 하는지 그 메커니즘을 밝히는 연구도 최근에 활발히 진행되고 있다[54]. 이들은 첨가된 Ti가 수소의 운동속도에 변화를 일으켜 가역반응속도를 증가시켰다고 주장하였다. Fig. 11에 FreedomCAR가 목표로 제안한 2010년과 2015년 금속착수소화물의 수소저장 증량 및 체적 용량을 비교하였다[55]. 그림에서 볼 수 있듯이 대부분의 금속착수소화물의 수소저장 증량 및 부피 용량은 FreedomCAR가 제안한 2010년의 저장량을 초과하고 있다. 결과적으로 금속착수소화물은 단기적으로 매우 매력적인 수소저장매체로 여겨지고 있다.

그러나 금속착수소화물은 수소방출 공정에서 높은 온도를 필요로

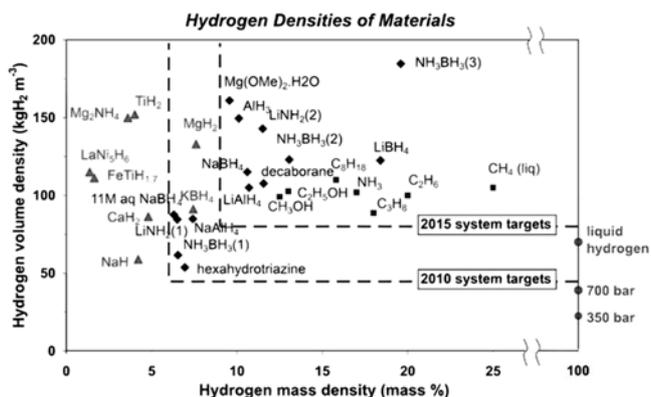


Fig. 11. A comparison of hydrogen volumetric and gravimetric densities of complex metal hydrides with that of proposed 2010 and 2015 FreedomCAR targets [55].

하므로 공정 온도를 감소시킬 수 있는 근본적인 해결책을 찾아야 한다. 마지막으로 금속착수소화물을 이동형 응용을 위한 수소저장 매체로 실제 사용하기 위해서는 촉매의 최적화, 가역공정의 개발 완성, 금속착수소화물의 열역학적 거동의 이해 등이 선결되어야 한다.

5-3. 나노구조 탄소재료(nanostructured carbon materials)

탄소나노튜브(carbon nanotubes), 카본나노파이버(carbon nanofibers)와 같은 나노구조 탄소물질의 수소저장특성은 1993년 Pederson과 Broughton 이 나노튜브 안에서 가스분자가 모세관응축현상을 일으킨다고 이론적으로 예측한 이후 많은 관심의 대상이 되어왔다[56]. 그로부터 4년 뒤 탄소나노튜브에 수소저장 실험을 Dillion 그룹이 처음 시도하였다. 이들은 Fig. 12(a)에서 보인 바와 같이 그래파이트 층이 몰아져서 튜브를 만든 단일벽나노튜브(SWNTs)를 사용하여 수소저장 실험을 수행하였다[57]. 이들 탄소나노튜브를 전자현미경으로 관찰해보면 다발 혹은 로프 형태를 취하고 있다(Fig. 12(b)) [58].

탄소나노튜브의 수소저장은 다른 많은 고체 수소저장 물질들보다 많은 논란의 대상이 되고 있기는 하지만(Fig. 13), 그것의 독특한 구조적 특성 때문에 매력적인 고체 수소저장 매체로서 간주되어 아직까지 많은 연구가 되고 있다[59]. 예로 탄소나노튜브는 표면의 오염이 거의 없는 물질로 활성화가 거의 필요 없는 물질이다. 단일벽 나노튜브의 경우 모든 탄소 원자들이 표면에 노출되어 있어서 높은

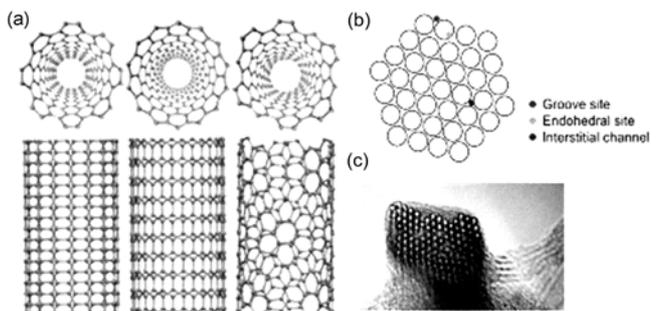


Fig. 12. (a) The geometric structure of nanotube. (b) The schematic representation of the nanotube rope. (c) TEM image of nanotube rope.

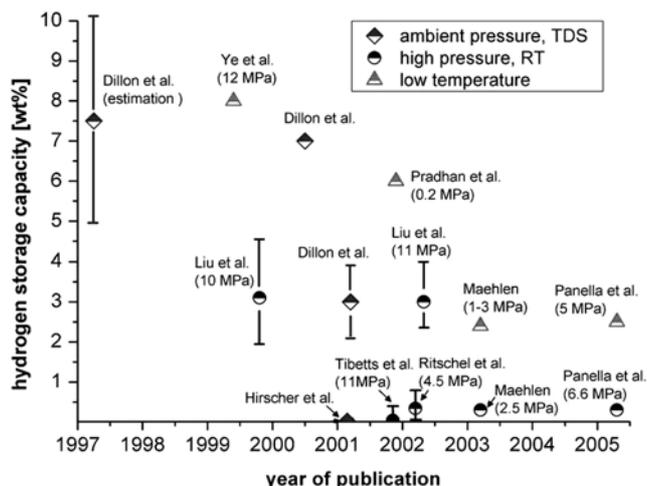


Fig. 13. Summary of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes measured between 1997 and 2005 [61].

surface-to-bulk 원자비이고 당연히 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 흡착 사이트(Fig. 12(b))를 가져, 모든 부분에 수소가 다 흡착할 수 있어서 수소의 저장량을 크게 높일 가능성이 있다[60].

탄소나노튜브에 수소를 저장하는 실험은 수소저장방법에 따라 기상 수소저장과 전기화학적 수소저장으로 크게 나눌 수 있다[59]. 기상 수소저장기술에서는 다양한 온도, 압력 조건에서 순수한 수소를 1g 이하의 저장 매체에 노출시킴으로서 수소의 저장 특성을 측정한다. 탄소나노튜브에 저장된 수소양은 미량저울(microbalance)를 이용하여 중량을 측정하거나 Sievert-형 수소저장 장치를 이용하여 일정부피에서 압력변화를 측정하여 얻는다[59, 68]. 또한 작은 양의 시료를 사용할 경우, 중량저장량은 TPD(temperature programmed desorption) 혹은 TGA(themogravimetric analysis)를 이용하여 수소 저장량을 측정할 수 있다[57, 62]. 탄소나노튜브에 전기화학적 수소저장은 탄소나노튜브를 작동전극(working electrode)으로 사용하여 전기화학셀을 이용한 물의 환원을 통해 이루어진다[63-65]. 이때 기준전극으로는 일반적으로 Pt를 사용하고 전해질로는 KOH와 같은 수용성 전해질을 사용한다.

탄소나노튜브를 이용하여 처음 수소저장 실험을 수행했던 Dillion 등은 탄소나노튜브가 10-20 wt%의 수소저장량을 보인다고 발표하였다[57]. 그러나 그 연구에서는 소량의 탄소나노튜브(0.2%)에 다른 물질(99.8%)을 혼합해서 측정했기 때문에 결과 값에 많은 오차가 있는 것으로 보고 되고 있다 [66, 67]. 탄소나노튜브의 체적 수소저장용량 측정실험은 1999년 Ye 등에 의해 최초로 수행되었다[68]. 이들은 Sieverts-형 장비를 이용하여 극저온, 120 bar에서 정제된 단일벽나노튜브를 이용하여 측정하여 8.5 wt%의 높은 수소저장량을 발표하였다. Ding 등은 이러한 결과들을 포함한 탄소나노튜브의 수소저장에 대한 종합적인 검토를 하였다. 이들은 이 논문에서 현재 탄소나노튜브의 수소저장에 대한 논문이 많이 발표되었기는 하지만 넓은 범위의 온도와 압력에서 다양한 실험이 이루어졌기 때문에 통일된 결과를 얻을 수 없었다고 주장했다[59]. 또한 재료의 순도와

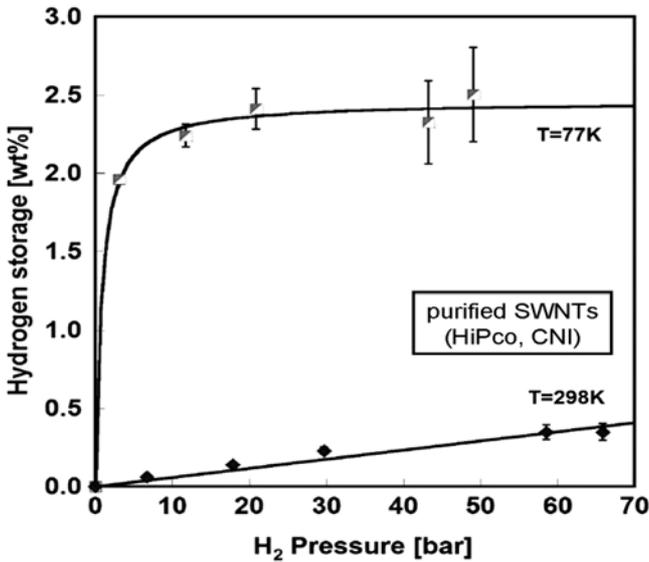


Fig. 14. Hydrogen adsorption isotherms of CNTs at room temperature and 77 K fitted with Henry type and langmuir type equations [59].

시료의존 특성 외에도 실험과정이나 결과분석에서 발생하는 오차로 인해 탄소나노튜브의 수소저장량 측정 실험에는 많은 혼선이 있었다고 주장하였다[59, 69]. 그럼에도 불구하고 순수 탄소나노튜브는 저온에서는 수소저장용량이 높게 나올지라도 상온에서는 수소저장량이 1.0 wt% 이하 값을 가진다고 여겨지고 있다[59](Fig. 14).

최근에는 순수 탄소나노튜브의 수소 저장량을 증가시키기 위한 많은 시도들이 이루어지고 있다[71, 72]. 특히 표면 개질, 열처리, 전이금속 도핑 등의 기술이 사용되고 있다[71-74]. 금속 도핑을 통해 30% 가량의 수소저장량이 증가했음을 보여주는 결과가 발표되었다[74]. 전이금속 도핑을 통해 증가된 수소저장량은 spill-over 현상에 의해 기인한 것으로 알려져 있다[71, 72, 74]. Fig. 15에서 보듯이 초기에 수소분자는 전이금속 입자에 흡착이 되고 이 흡착된 수소분자는 수소원자로 분해되어 외벽 활성점, 그르브, 튜브간 체널과 같은

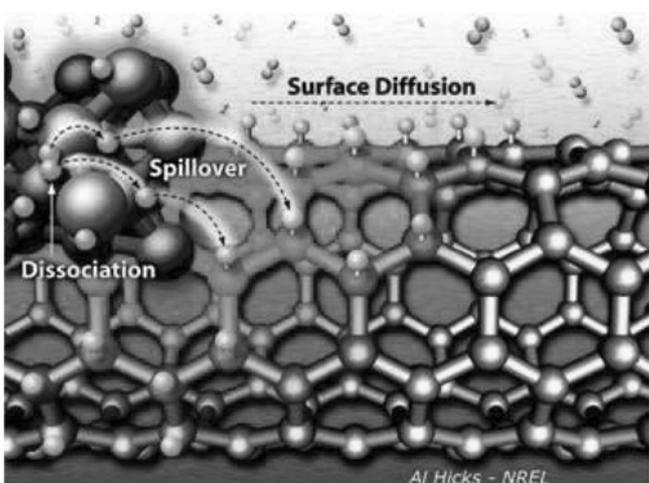


Fig. 15. A schematic representation of the spill over phenomenon.

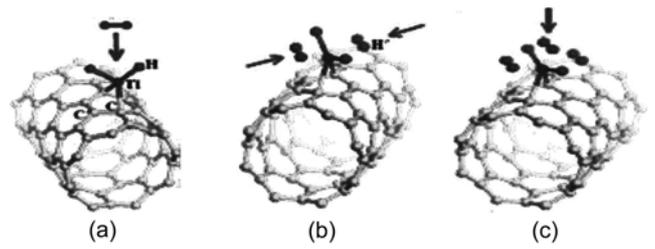


Fig. 16. The steps involved in the hydriding reactions of the T-doped CNTs. (a) In the initial step, a single hydrogen molecule undergoes a barrier-less dissociative chemisorption on the Ti-atom. (b) The second step involves the physisorption of two hydrogen molecule, where the hydrogen molecules approach the Ti atom along the plane parallel to the nanotube axis. In the final step, the fourth hydrogen molecule approaches the Ti atom in the direction perpendicular to the nanotube axis leading to the configuration (c) [76].

탄소나노튜브의 저에너지 흡착 사이트에 저장 된다[74]. Ti이 도핑된 탄소나노튜브의 우수한 수소저장 특성이 이론적으로 예측되면서 탄소나노튜브에 금속을 도핑하여 수소저장량을 향상시키려는 기술 개발이 이루어지고 있다[75]. 이 연구에 따르면 탄소나노튜브에 도핑된 Ti 원자는 4개의 수소분자와 결합할 수가 있다. Fig. 16에서 체계적으로 보인바와 같이 Ti에 수소가 결합하는 것은 단계별로 이루어진다. 첫 번째 단계에서 수소분자는 해리화학흡착되어 Ti 원자와 결합한다. DFT 계산에 의하면 이 단계는 활성화 장벽이 없이 이루어지는 공정으로 간주된다. 두 번째 단계에서는 Fig. 16(b)에서 보인바와 같이 두 개의 수소분자가 물리흡착한다. 마지막 단계에는 4개의 수소분자가 C-Ti 평면에 평행하게 있는 Ti 원자에 물리흡착된다 (Fig. 16(c)). 이 결과를 바탕으로 중량수소저장량은 8.0 wt%에 달한다고 보고하고 있다.

수소저장량을 향상시키기 위한 그 밖의 방법은 고에너지 원자의 충격(high-energy atomic bombardment)과 반응성 볼밀링 기술을 이용하는 것이다[76-78]. 이 두 가지 방법은 탄소나노튜브의 구조를 파괴하여 구조적 결함을 만들어 수소의 흡착 사이트를 제공함으로써 흡착량을 증가시키고자 하는 방법이다[76, 77]. 그러나 수소의 화학흡착으로 인해 수소의 비가역적인 흡/탈착 특성을 보이므로 탈착 공정에서는 500 °C 이상의 고온이 필요하다는 단점이 있다[77].

5-4. 유기금속구조물(metal-organic frameworks, MOFs)

유기금속구조물은 organic dicarboxylate moieties를 사용하여 복합금속다면체를 적절히 결합해 줌으로서 형성되는 결정물질 군이다 [78]. 이 구조물은 매우 안정적이며 균일한 크기의 조화를 이룬 공동(cavity)을 가져 그 속에 다량의 기체를 저장할 수 있다[79]. ZnO₄가 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 Fig. 17(a)에 나타내었다. MOFs의 다른 일반적인 예는 IRMOF-6와 IRMOF-8로 유기링크그룹에서 분류하면 MOF-5와는 다르다(Fig. 17(b)와 Fig. 17(c)). Fig. 17에서 중간의 큰 구는 골격구조의 반테트라에드럴 원자를 건드리지 않는 공동에 고정될 수 있는 가장 큰 구이다. 그럼에서 알 수 있는바와 같이 MOFs의 공동의 크기는 유기링크그룹을 변화시켜 쉽

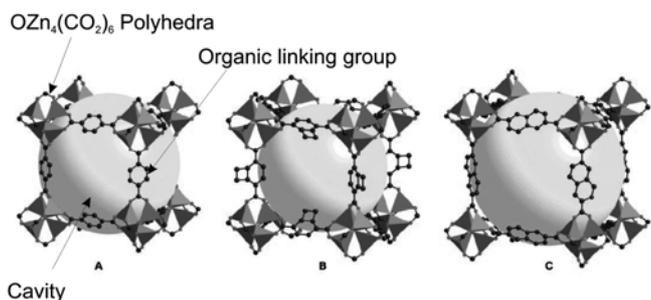


Fig. 17. Single crystal X-ray structure of MOF-5 (A) MOF-5, (B) IRMOF-8 and (C) IRMOF-8 on each of the eight corners is a cluster of tetrahedral [OZn₄(CO₂)₆]. The large center sphere represents the largest sphere that would fitted into the cavities without touch the van der Waals of the frameworks [79].

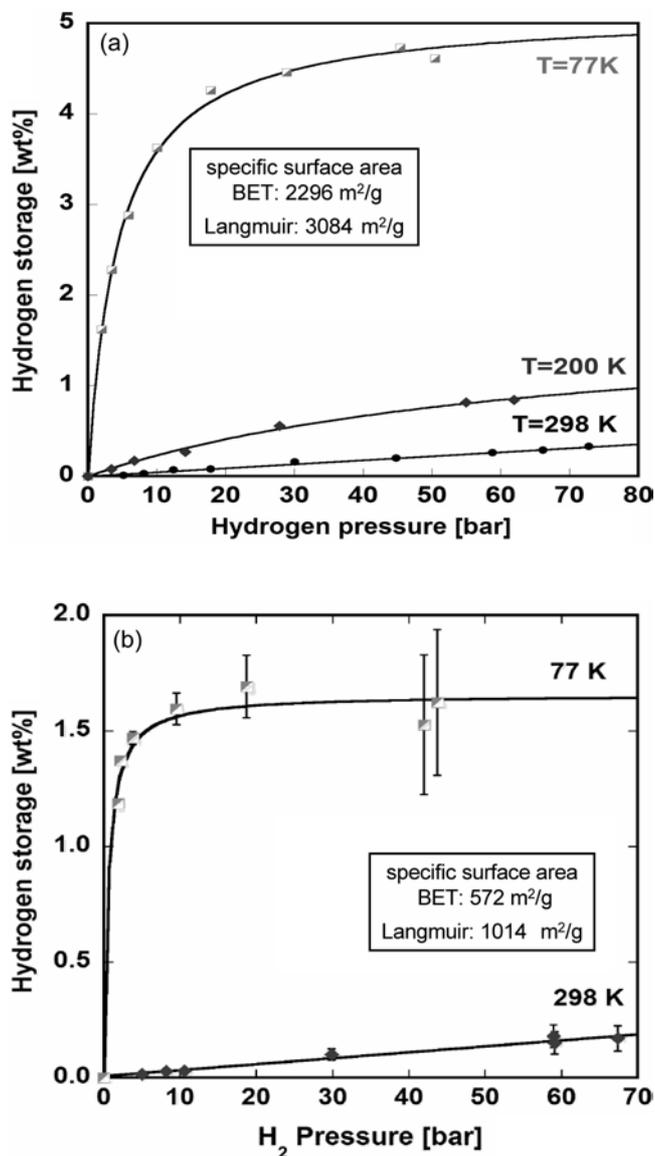


Fig. 18. Hydrogen adsorption isotherm of MOF-5 at room temperature fitted with a linear relation, and b) at 77 K, fitted with a type I curve [72].

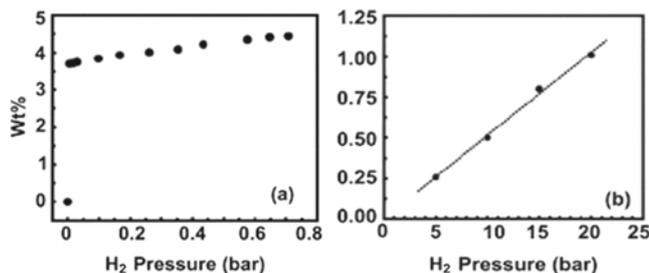


Fig. 19. (a) Low pressure hydrogen storage capacity of MOF-5. (b) High pressure region does not show the saturation behavior.

게 제어할 수 있다.

MOFs는 직접 교반(direct-mixing)기술을 이용하여 저비용으로 쉽게 직접 합성할 수 있다[80]. 이 공정에서 MOF-5는 Zn(NO₃)₂·6H₂O를 trimethylamine과 N, N'-dimethylformamide(DMF)의 존재하에서 1,4-benzene dicarboxylic acid과 반응시켜 제조한다. 이 반응은 상온, 상압 하에서도 일어나며 합성된 MOF-5의 BET 비표면적은 572 m²g⁻¹이다[81].

Rosi 등은 극저온과 상온에서 MOFs-5의 수소저장 거동을 연구하였다[82]. 77 K에서 측정된 type-I 흡착등온곡선에서 MOF-5의 수소저장용량을 측정하면 수소를 가역적으로 4.5 wt% 저장됨을 알 수 있다(Fig. 18(a)). 그러나 이 수소저장용량을 상온에서 측정하면 1 wt% 정도로 감소한다고 보고하고 있다. 한편 MOF-5의 비표면적이 작아지면 수소저장 용량도 같이 감소하였다(Fig. 18(b)).

Fig. 19로부터 MOF-5의 수소저장량은 저압범위에서는 거의 일정히 유지되나 높은 압력 범위에서는 평형압력에 선형적으로 증감함을 알 수 있다[81, 82]. MOF-5의 높은 잠재 수소저장량 때문에 상온조건에서는 압력-조성 등온곡선에서 포화압력이 없는 것으로 추정된다.

최근에 중성자 회절 데이터(neutron diffraction data)와 이론적 계산을 통해 MOFs와 수소의 상호작용에 대한 기초연구가 수행되었다[83]. 이러한 연구는 수소저장시스템에 실제 적용할 수 있는 최적화된 물질의 구조를 알아낼 때 유용하게 이용된다. 분산된 강도 측정 데이터를 단결정 x-선 회절 데이터와 겹쳐보면 MOF-5에 다른 4개의 흡착 사이트가 존재한다는 것을 알 수 있다(Fig. 20). “cup-site”라 불리는 세 개의 ZnO₃ 삼각면 중앙 부분이 첫 번째 흡착사이트가 있다. 두 번째 흡착사이트는 수소흡착이 각각의 ZnO₃ 삼각면 윗부분에서 일어나므로 “ZnO₃-site”라 불린다. 수소가 더 흡착되면 ZnO₂-site와 hex-site 등의 다른 흡착 면이 더 많이 생긴다. 또한 수

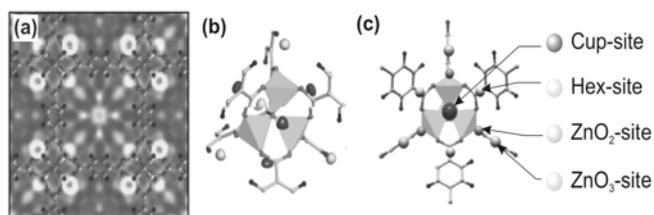


Fig. 20. The superposition of scattering intensity from neutron diffraction data with molecular structure of MOF-5 suggests the binding sites (left panel). Right panels indicate the different hydrogen binding sites of MOF-5 [83].

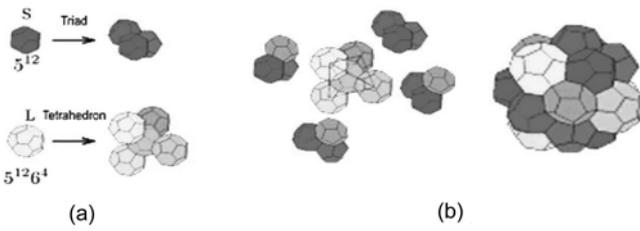


Fig. 21. The structure of clathrate II hydrate. Unit cell of this structure consists of 16 dodecahedrons (magenta), 8 hexadecahedron and is made up of 136 water molecules. (a) The dodecahedra are arranged in a triad form while the hexadecahedra are arranged tetrahedrally. (b) The assembly of 4 triads and one tetrahedral results in the caged structure.

소양이 증가하여 3차원적 공간을 형성하며 MOF 격자는 10 w%의 수소를 저장할 수 있는 공간이 생긴다고 주장하였다. 가장 중요한 요소는 서로 다른 유기 링커를 이용함으로써 나노 다공성재료의 설계를 하여 수소저장 응용에 실제로 사용할 수 있다는 것이다.

5.5. 클래스레이트수화물 (clathrate hydrates)

클래스레이트(화학명: 포집) 수화물이란 호스트분자(물)와 적당한 크기를 가진 기체분자의 혼합으로부터 형성된 결정분자 복합체이다 [84]. 클래스레이트수화물은 도입된 기체가 호스트분자(물)에 의하여 형성된 바구니에 흡장되었다고 하여 바구니 화합물(caged compounds)로도 알려져 있다. 클래스레이트수화물은 자신의 부피보다 몇 백배 많은 가스를 저장할 수 있기 때문에 수소저장매체로서 매력적인 물질이다[85]. 예를 들면 수소 클래스레이트(hydrogen clathrate)는 145 K, 0.01 MPa 하에서 자신의 부피의 500배에 해당하는 수소를 저장할 수 있다. 대부분의 클래스레이트수화물은 구조에 따라 다음 세 그룹으로 나눌 수 있다. 입방구조 I (sI), 입방구조 II (sII), 육방정계 (sH)[84]. 이중에서 sII 그룹은 탁월한 수소저장 용량 때문에 많은 관심의 대상이 되고 있다. 이것은 이상적인 단위셀 16S 8L 136H₂O을 갖는 클래스레이트의 큰 균을 이루기 때문이다. Fig. 21에서 S(red)는 작은 공동, L(yellow)은 큰 공동으로 구성되어 있다[85].

이 공동은 2가지 형태의 다면체로 만들어져 있다. 즉, 작은 공동 S(small)와 큰 공동 L(large)라 불리는 12면체(dodecahedra)와 16면체(hexadecahedra) 2가지 종류의 다면체로 이루어져있다. Fig. 21은 클래스레이트(II) 구조를 나타낸다. 일반적으로 클래스레이트는 매우 높은 압력조건하에서 안정적이다[84]. 이것은 클래스레이트 안으로 수소 흡장이 일어나는 것을 langmuir 흡착 공정으로 간주하여 설명할 수 있다.

$$\Theta = cp / (1+cp)$$

여기서 Θ 는 바구니에 수소가 차지한 분율이고 c 와 p 는 각각 langmuir 상수와 압력이다. 압력이 극히 높기 때문에 실제 이용할 때 수소 클래스레이트수화물은 안정할 수가 없다. 그러나 최근에 Lee 등은 이 바구니 소재(caged material)에 tetrahydrofuran (THF)와 같은 거대 유기분자들을 가두어 두어서 낮은 압력(120 bar)에서도 클래스레이트수화물이 안정하다는 것을 발표하였다[14]. 이렇게 개량된 시스템의 점유율은 다음 식으로 표현할 수 있다.

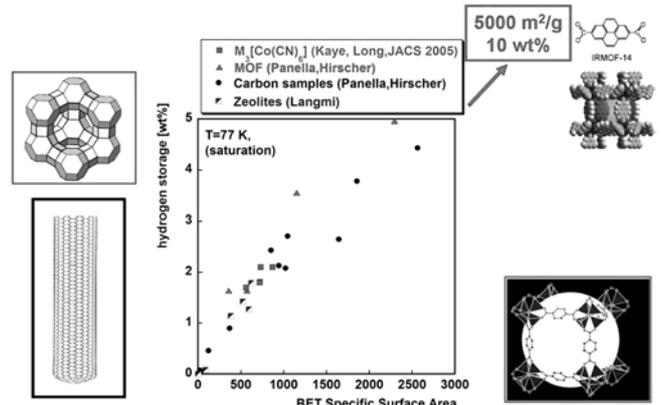


Fig. 22. The effect of specific surface area on the hydrogen storage capacity of various storage materials [87].

$$\Theta = cp_1 / (1+cp_1 + cp_2)$$

공정 혼합물의 조성에서나 그 이하에서 수화물이 안정화되기 위해서는 큰 바구니 L안으로 게스트 기체분자를 삽입하여야 한다. 수소가 sII 클래스레이트수화물의 크고 작은 바구니(cage)에 모두 채워지면 5 wt%의 중량수소저장용량을 가진다[85]. 이 수치는 2010년의 FreedomCAR의 목표치에 상응하는 값이며, 이 물질은 수송용에 이용할 수 있는 또 다른 매력적인 수소저장매체가 될 수 있음을 의미한다.

5-6. 그 밖의 수소저장 신재료

그밖에도 수소의 저장능력을 보이는 재료가 다양히 보고되어 있다. 다양한 무기금속산화물이나 유기물 나노튜브가 합성되었으며 이들 나노재료가 수소저장능이 있음을 보이고 있다. 특히 제올라이트는 그 다공성 구조의 형태에 따라 수소저장량이 달라진다고 보고하였다[86].

여러 가지 새로운 재료의 수소저장 거동을 마무리 짓기에 앞서 비표면적과 수소저장량의 상관관계를 나타낸 그래프를 Fig. 22에서 보았다[87]. Fig. 22에서 알 수 있듯이 수소저장량은 거의 비표면적에 비례하는 값을 보인다. 결론적으로 FreedomCAR의 목표치 10 wt%를 충분히 만족시키는 고상수소저장재료는 5000 m²/g 이상의 비표면적을 가져야하며, 비표면적이 충분히 높은 고상 나노 다공성물질을 개발하면 충분한 양의 수소를 저장할 수 있음을 예시하고 있다.

6. 결 론

이 논문에서는 수소경제 실현에 필요한 전반적인 면을 개괄적으로 살펴보았다. 먼저 현재 화석연료를 기반으로 하는 에너지경제의 동향을 고찰하고, 화석연료 에너지경제에서 지속적으로 공급이 가능한 청정에너지경제로의 전환이 필요한 이유를 설명하였다. 수소 에너지는 이런 관점에서 경제적으로나 환경적으로 가장 적합한 미래의 에너지이다. 다양한 대체에너지 중 수소 그 원료가 지구상에 풍부히 존재하는 물이며 높은 비에너지를 가져서 미래의 에너지원으로 확고한 위치를 차지하고 있다. 그러나 상온, 상압에서 수소의 에너지밀도는 기존의 연료의 밀도보다 거의 3배정도 낮다. 그

러므로 수소를 연료로 사용하기 위해서는, 특히 이동형 응용 목적으로 사용할 때는 안전하면서도 가역적으로 고밀도 수소저장기술이 개발되어야한다. 탄소나노튜브, 금속간수소화물, 금속착수소화물, 유기금속구조물, 클래스레이트수화물과 같은 새로운 고체수소저장기술을 서술하였다. 특히 전이금속을 도핑한 탄소나노튜브의 경우 수송 부문 응용을 위한 수소저장 매체로서 해결책을 제시해줄 것으로 생각된다. 다른 물질의 경우 이동형 수소저장 분야에 매우 가능성이 높으나 응용을 하기 위해서는 아직 많은 기술적인 문제점들이 해결 되어야하는 실정이다.

감 사

이 연구는 산업자원부의 수소연료전지사업단의 지원을 받아 수행 하였습니다. 본 논문에서 사용된 많은 자료는 2005년 6월 19일-22일 까지 이태리 루카에서 개최된 IPHE(International Partnership for the Hydrogen Economy)-Hydrogen Storage Technology Conference에서 발표된 자료임을 밝혀 둡니다.

참고문헌

- Nakata, T., "Energy-Economic Models and the Environment," *Prog. Energy Combust. Sci.*, **30**, 147-475(2004).
- Jørgensen, U., "Energy Sector in Transition Technologies and Regulatory Policies in Flux," *Technol. Forecast. Soc.*, **72**, 719-731(2005).
- Martinot, E., "Renewable Energy Investment by the World Bank," *Energ. Policy*, **29**, 689-699(2001).
- Berry, G. D., Pasternak, A. D., Rambach, G. D., Smith, J. R. and Schock, R. N., "Hydrogen as a Future Transportation Fuel," *Energy*, **21**, 289-303(1996).
- Johnston, B., Mayo, M. C. and Khare, A., "Hydrogen: the Energy Source for the 21st Century," *Technovation*, **25**, 569-585(2005).
- Tseng, P., Lee, J. and Friley, P., "A Hydrogen Economy: Opportunities and Challenges," *Energy*, **30**, 2703-2720(2005).
- Midilli, A., Ay, M., Dincer, I. and Rosen, M. A., "On Hydrogen and Hydrogen Energy Strategies I: Current Status and Needs," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **9**, 255-271(2005).
- Momirlan, M. and Veziroğlu, T. N., "Current Status of Hydrogen Energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **6**, 219-231(2002).
- Zhou, L., "Progress and Problems in Hydrogen Storage Methods," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **9**, 395-408(2005).
- Piel, W. J., "Transportation Fuel of the Future?," *Fuel Process. Technol.*, **71**, 167-179(2001).
- Farrell, A. E., Keith, D. W. and Corbett, J. J., "A Strategy for Introducing Hydrogen Into Transportation," *Energ. Policy*, **31**, 1357-1367(2003).
- Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks," *Science*, **300**, 1127-1129(2003).
- Weitkamp, J., Fritz, M. and Ernst, S., "Zeolites as Media for Hydrogen Storage," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **20**, 967-970(1995).
- Lee, H., Lee, J.-W., Kim, D. Y., Park, J., Seo, Y.-T., Zeng, H., Moudrakovski, I. L., Ratcliffe, C. I. and Ripmeester, J. A., "Tuning Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage," *Nature*, **434**, 743-746(2005).
- Putting Energy in the Spotlight- BP Statistical Review of World Energy*, June 2005, Available from: <http://www.bp.com/centres/energy>.
- Annual Energy Outlook 2005*, Energy Information Administration, Available from: <http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo>.
- Kessel, D. G., "Global Warming Facts, Assessments and Countermeasures," *J. Petrol. Sci. Eng.*, **26**, 157-168(2000).
- Kaarstad, O., "Fossil Fuels and Responses to Global Warming," *Energ. Convers. Manage.*, **36**, 869-872(1995).
- Sagar, A. D., "Automobiles and Global Warming: Alternative Fuels and Other Options for Carbon Dioxide Emissions Reduction," *Environ. Impact Asses. Rev.*, **15**, 241-274(1995).
- Moomaw, W. R., "Industrial Emissions of Greenhouse Gases," *Energ. Policy*, **24**, 951-968(1996).
- National Energy Policy*, Report of the National Energy Policy Development Group, Department of Energy, May 2001, Available from <http://www.whitehouse.gov/energy>.
- Hydrogen Posture Plan*, United States Department of Energy, February 2004, Available from <http://www.hydrogen.energy.gov>.
- Matuso, N., "Key Elements Related to the Emissions Trading for the Kyoto Protocol," *Energ. Policy*, **26**, 263-273(1998).
- Leggett, J., "A Guide to the Kyoto Protocol: a Treaty with Potentially Vital Strategic Implications for Renewables Industry," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2**, 345-351(1998).
- Ahluwalia, R. K., Wang, X., Rousseau, A. and Kumar, R., "Fuel Economy of Hydrogen fuel Cell Vehicle," *J. Power Sources*, **130**, 192-201(2004).
- Specht, M., Staiss, F., Bandi, A. and Weimer, T., "Comparison of the Renewable Transportation Fuels, Liquid Hydrogen and Methanol, with Gasoline Energetic and Economic Aspects," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **23**, 387-396(1998).
- Ogden, J. M., Steinbugler, M. M. and Kreutz, T. G., "A Comparison of Hydrogen, Methanol and Gasoline as Fuels for Fuel Cell Vehicles: Implications of Vehicle Design and Infrastructure Development," *J. Power Sources*, **79**, 143-168(1999).
- Züttel, A., "Materials for Hydrogen Storage," *Materials Today*, September 33, 24(2003).
- Das, L. M., "On-Board Hydrogen Storage Systems for Automotive Applications," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **21**, 789-800(1996).
- Züttel, A., "Overview of State-of-the-art in Metal Hydrides," *IPHE-Hydrogen Storage Technology Conference*, June 19-22, Lucca, Italy(2005).
- Schlapbach, L., "Hydrogen as a Fuel and Its Storage for Mobility and Transport," *Mater. Res. Bull.*, September 675-676(2002).
- Lloyd, A. C., "The California Fuel Cell Partnership: an Avenue to Clean Air," *J. Power Sources*, **86**, 57-60(2000).
- Targets for On-board Hydrogen Storage Systems*, United States Department of Energy, Available from <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells>.
- Mitsugi, C., Harumi, A. and Kenzo, F., "WE-NET: Japanese Hydrogen Program," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **23**, 159-165(1998).
- Hydrogen storage sub-program overview*, DOE hydrogen program, FY 2004 Progress Report, Available from <http://www.eere>.

- energy.gov/hydrogenandfuelcells.
36. Jr. Bowman, R. C. and Fultz, B., "Metallic Hydrides I: Hydrogen Storage and Other Gas-Phase Applications," *Mater. Res. Bull.*, September, 688(2002).
 37. Morinaga, M. Yukawa, H., Nakatsuka, K. and Takagi, M., "Role of Constituent Elements and Design of Hydrogen Storage Alloys," *J. Alloy, Compd.*, **330-332**, 20-24(2002).
 38. Bogdanovic, B. and Sandrock, G., "Catalyzed Complex Metal Hydrides," *Mater. Res. Bull.*, September, 712-716(2002).
 39. Akiba, E. and Okada, M., "Metallic Hydrides III: Body-Centered-Cubic Solid-Solution Alloys," *Mater. Res. Bull.*, September, 699-703(2002).
 40. Fujii, H. and Orimo, S., "Hydrogen Storage Properties in Nanostructured Magnesium and Carbon-Related Materials," *Physica B*, **328**, 77-80(2003).
 41. Fernandez, J. F. and Sanchez, C. R., "Rate Determining Step in the Absorption and Desorption of Hydrogen by Magnesium," *J. Alloy. Compd.*, **340**, 189-198(2002).
 42. Tran, N. E., Lambrakos, S. G. and Imam, M. A., "Analyses of Hydrogen Sorption Kinetics and Thermodynamics of Magnesium-Misch Metal Alloys," *J. Alloy. Compd.*, (2005 in press).
 43. Song, M. Y., "Effects of Mechanical Alloying on the Hydrogen Storage Characteristics of Mg-xwt% Ni(x=0, 5, 10, 25, 55) Mixtures," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **20**, 221-227(1995).
 44. Jacobson, N., Tegner, B., Schröder, E., Hyldgaard, P. and Lundqvist, B. I., "Hydrogen Dynamics in Magnesium and Graphite," *Comp. Mater. Sci.*, **24**, 273-277(2002).
 45. Hout, J., Tremblay, M.-L. and Schulz, R., "Synthesis of Nanocrystalline Hydrogen Storage Materials," *J. Alloy. Compd.*, **356-357**, 603-607(2003).
 46. Zaluska, A., Zaluski, L. and Strom-Ölsen, J. O., "Nanocrystalline Magnesium for Hydrogen Storage," *J. Alloy. Compd.*, **288**, 217-225(1998).
 47. Imamura, H., Masanari, K., Kusuhara, M., Katsumoto, H., Sumi, T. and Sakata, Y., "High Hydrogen Storage Capacity of Nanosized Magnesium Synthesized by High Energy Ball-Milling," *J. Alloy. Compd.*, **386**, 211-216(2005).
 48. Pranevicius, L., Milcius, D., Pranevicius, L. L., Templier, C., Bobrovaite, B. and Barnackas, I., "The Role of Grain Boundaries in the Mechanism of Plasma Hydrogenation of Nanocrystalline Magnesium Films," *Appl. Surf. Sci.*, (2005 in press).
 49. Chen, P., Xiong, J. L., Lin, J. and Tan, K. L., "Interaction of Hydrogen with Metal Nitrides and Imides," *Nature*, **420**, 302-304(2002).
 50. Bogdanovic, B. and Schwickardi, M., "Ti-Doped Alkali Metal Aluminium Hydrides as Potential Novel Reversible Hydrogen Storage Materials," *J. Alloy. Compd.*, **253-254**, 1-9(1997).
 51. Bogdanovic, B., Brand, R. A., Marjanovic, A., Schwickardi, M. and Tölle, J., "Metal-Doped Sodium Aluminium Hydrides as Potential new Hydrogen Storage Materials," *J. Alloy. Compd.*, **302**, 36-58(2002).
 52. Züttel, A., Rentsch, S., Fischer, P., Wenger, P., Sudan, P., Mauron, Ph. and Emmenegger, Ch., "Hydrogen Storage Properties of LiBH₄," *J. Alloy. Compd.*, **356-357**, 515(2003).
 53. Arroyo de Dompablo, M. E., Ceder, G., "First Principles Investigations of Complex Hydrides AMH₄ and A₃MH₆ (A=Li, Na, K, M=B, Al, Ga) as Hydrogen Storage Systems," *J. Alloy. Compd.*, **364**, 6-12(2004).
 54. Majer, G., Stanik, E., Valiente Banuet, L. E., Grinberg, F., Kircher, O. and Fichtner, M., "Effects of Catalysts on the Dehydrogenation of Alanates Monitored by Proton NMR," *J. Alloy. Compd.* (2005 in press).
 55. Züttel, A., "Overview and State of the Art," *IPHE International Hydrogen Storage Technology Conference*, 19-22 June 2005, Lucca, Italy.
 56. Pederson, M. R. and Broughton, J. Q., "Nanocapillarity in Fullerene Tubules," *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2689-2692(1992).
 57. Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S. and Heben, M. J., "Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes," *Nature*, **386**, 377-379(1997).
 58. Hafner, J. H., Bronikowski, M. J., Azamian, B. R., Nikolaev, P., Rinzler, A. G., Colbert, D. G., Smith, K. A. and Smalley, R. E., "Catalytic Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes from Metal Particles," *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 195-202(1998).
 59. Ding, R. G., Finnerty, J. J., Zhu, Z. H., Yan, Z. F. and Lu, G. Q., "Hydrogen Storage by Carbon Nanotubes," in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Ed. Nalwa H. S.) American Scientific Publishers(2004).
 60. Williams, K. A. and Eklund, P. C., "Monte-Carlo Simulation of H₂ Physisorption in Finite-Diameter Carbon Nanotube Ropes," *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 352-358(2000).
 61. Hirscher, M. and Becher, M., "Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes," *J. Nanosci. Nanotech.*, **3**, 3-17(2003).
 62. Badzian, A., Badzian, T., Breval, E. and Piotrowski, A., "Nanostructured, Nitrogen-Doped Carbon Materials for Hydrogen Storage," *Thin Solid Films*, **398-399**, 170-174(2001).
 63. Rajalakshmi, N., Dhathathreyan, K. S., Govindaraj, A. and Satishkumar, B. C., "Electrochemical Investigation of Single-Walled Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage," *Electrochim. Acta*, **45**, 4511(2000).
 64. Kibria, A. K. M. F., Mo, Y. H., Park, K. S., Nahm, K. S. and Yun, M. H., "Electrochemical Hydrogen Storage Behaviors of CVD, AD and LA Grown carbon Nanotubes in KOH Medium," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **26**, 823-829(2001).
 65. Nützenadel, Ch. Züttel, A., Chartouni, D. and Schlapbach, L., "Electrochemical Storage of Hydrogen in Nanotube Materials," *Electrochem. Solid State Lett.*, **2**, 30-32(1999).
 66. Ahn, C. C., Ye, Y., Ratnakumar, B. V., Witham, C., Jr. Bowman, C. C. and Fultz, B., "Hydrogen Desorption and Adsorption Measurements on Graphite Nanofibers," *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3378-3380(1998).
 67. Tibbetts, G. G., Meisner, G. P. and Olk, C. H., "Hydrogen Storage Capacity of Carbon Nanotubes, Filaments and Vapor-Grown Fibers," *Carbon*, **39**, 2291-2301(2001).
 68. Ye, Y., Ahn, C. C., Witham, C., Fultz, B., Liu, J., Rinzler, A. G., Colbert, D., Smith, K. A. and Smalley, R. E., "Hydrogen Adsorption and Cohesive Energy of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2307-2309(1999).
 69. Zhang, C., Lu, X. and Gu, A., "How to Accurately Determine the Uptake of Hydrogen in Carbonaceous Materials," *Int. J. Hydrogen Energ.*, **29**, 1271-1276(2004).
 70. Panella, B., Hirscher, M., Roth, S., "Hydrogen Adsorption in Different Carbon Nanostructures," *Carbon*, **43**, 2209-2214(2005).
 71. Lueking, A. and Yang, R. T., "Hydrogen Spill over from a Metal

- Oxide Catalyst Onto Carbon Nanotubes Implications for Hydrogen Storage," *J. Catal.*, **206**, 165-168(2002).
72. Lueking, A. and Yang, R. T., "Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes - Residual Metal Content and Pretreatment Temperature," *AIChE Journal*, **49**, 1556-1568(2004).
73. Huang, W. Z., Zhang, X. B., Tu, J. P., Kong, F. Z., Ma, J. X., Liu, F., Lu, H. M. and Chen, C. P., "The Effects of Pretreatment on Hydrogen Adsorption of Multi-Walled Carbon Nanotubes," *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 144-148(2002).
74. Zacharia, R., Kim, K. Y., Kibria, A. K. M. F. and Nahm, K. S., "Enhancement of the Hydrogen Storage Capacity of Carbon Nanotubes via the Spill-over from Vanadium and Palladium Nanoparticles," *Chem. Phys. Lett.*, **412**, 369-375(2005).
75. Yildirim, T. and Ciraci, S., "Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium," *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 175501-175504(2005).
76. Xia, Y., Zhu, J. Z., Zhao, M., Li, F., Huang, B., Ji, Y., Liu, X., Tan, Z., Song, C. and Yin, Y., "Enhancement of Hydrogen Physisorption on SWNTs Resulting from Defects Created by Carbon Bombardment," *Phys. Rev. B*, **71**, 075412-075418(2005).
77. Liu, F., Zhang, X., Cheng, J., Tu, J., Kong, F., Huang, W. and Chen, C., "Preparation of Short Carbon Nanotubes by Mechanical Ball Milling and Their Hydrogen Adsorption Behavior," *Carbon*, **41**, 2527-2532(2003).
78. Orimo, S., Matsushima, T., Fujii, H., Fukunaga, T. and Majer, G., "Hydrogen Desorption Properties of Mechanically Prepared Nanostructured Graphite," *J. Appl. Phys.*, **90**, 1545-1549(2001).
79. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D. T., Wachter, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage," *Science*, **295**, 469-472(2002).
80. Huang, L., Wang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, J., Zhao, D., Yan, Y., "Synthesis, Morphology Control, and Properties of Porous Metal-Organic Coordination Polymers," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58**, 105-114(2003).
81. Panella, B. and Hirscher, M., "Hydrogen Physisorption in Metal-Organic Porous Crystals," *Adv. Mater.*, **17**, 538-541(2005).
82. Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Hydrogen Storage in Microporous Metal-organic Frameworks," *Science*, **300**, 1127-1129(2003).
83. Yildirim, T. and Hartman, M. R., "Direct Observation of Hydrogen Adsorption Sites and Nano-Cage Formation in Metal-Organic Frameworks (MOFs)," Available at <http://www.arxiv.org>.
84. Inerbaev, T. M., Belosludov, V. R., Belosludov, R. V., Sluiter, M. and Kawazoe, Y., "Dynamics and Equation of State of Hydrogen Clathrate Hydrate as a Function of Cage Occupation," *Comp. Mater. Sci.*, (2005 in press).
85. Schüth, F., "Hydrogen and Hydrates," *Nature*, **434**, 712-713(2005).
86. Nijkamp, M. G., Raaymakers, J. E. M. J., van Dillen, A. J. and de Jong, K. P., "Hydrogen Storage using Physisorption Materials Demands," *Appl. Phys. A*, **72**, 619-623(2001).
87. Hirscher, M., "Physisorption of Hydrogen in Microporous Materials," *IPHE International Hydrogen Storage Technology Conference*, 19-22 June 2005, Lucca, Italy.