

고차 다공성 소재의 수소 저장 응용 기술

University of Liverpool

Research Fellow, 이준영

1. 개 론

현재, 세계 에너지와 관련하여 수소 저장은 커다란 주목을 받고 있으며 수많은 연구가 수소 저장적 측면에서 연구 되어지고 있다. 특히 영국 리버풀대학교의 Matthew Rosseinsky 그룹은 수소저장 소재에 대하여 활발하게 연구를 진행 중에 있다. 수소저장 소재는 여러 분야에 다양하게 응용될 수 있지만, 특히 휴대용 연료 전지 분야에서는 직접 메탄올 연료 전지를 사용하지 않고 수소를 소량 및 국부적으로 저장하여 사용 가능하므로 매우 중요하다.

이것은 수소가 압축된 기체 또는 액체로서 저장될 수 있음에도 불구하고, 화학적 방법이 도입되어야 할 필요성을 부여하고 있다. 그 결과 최근에는 상온 이하의 조건 또는 상온, 고압에서 고차 구조화된 탄소체가 과량의 수소와 흡/탈착이 가능하다는 것을 확인하였으며 또한 수소저장의 한계를 극복할 수 있는 가능성을 보여주었다. 다공질의 미세 구조화된 탄소 소재는 이러한 수소 저장 후보 물질로 가장 주목받고 있으며, 탄소 함유와 다공성 탄소 물질과 같은 일부 탄소 물질은 이미 부분적으로 상업화 되어진 바 있다. 한편 이러한 가능성을 탄소 소재 뿐만 아니라 표면적을 극대화시킬 수 있는 방법을 이용하여 고차형 유기물질에도 적용하고자 하는 노력이 일부 진행되고 있다.

2. 다공성 제올라이트

제올라이트가 가지는 마이크로 기공 구조는 수소를 비롯해 많은 미세 결정체들이 반응할 수 있는 표면적을 극대화시킬 수 있다는 장점이 있어 에너지 관련 산업을 비롯하여 바이오, 재료 산업에서 많은 연구를 하고 있다. 표 1 은 이런 제올라이트의 비표면적에 따른 수소 저장 능력을 보인 것이다. 표에서 보듯이 다공성 구조체 제올라이트의 비표면적이 증가하면 할 수록 수소 저장량이 증가함을 알 수 있다. 제올라이트 합성 방법 중에 역마이셀(Reverse Micelles)법을 이용해 마이크로 기공을 가진 Zincophosphate sodalite 의 합성에 성공했는데 이는 쉽지 않았던 기공도 제어 문제를 어느 정도 해결해 주었다는 점에서 학문적으로 큰 성과를 보였다. 즉, 이런 제어 기술은 기공도를 높여 수소 저장 능력을 극대화시키는 취지에서 많이 이용되어질 수 있다. 그림 1 는 최근 많이 연구되고 있는 제올라이트의 마이크로 기공 구조를 보여주고 있다.

표 1. Influence of Hydrogen Uptake (wt%) on the BET Surface Area in Zeolite NaCsRHO, CdRHO, CdA, CdX, CdY, NaX and NaY

Material	BET surface area (m ² /g)	H ₂ uptake (wt%)
NaCsRHO	3	0.00
CdRHO	90	0.08
CdA	383	1.14
CdX	526	1.42
CdY	594	1.47
NaX	622	1.79
NaY	725	1.81

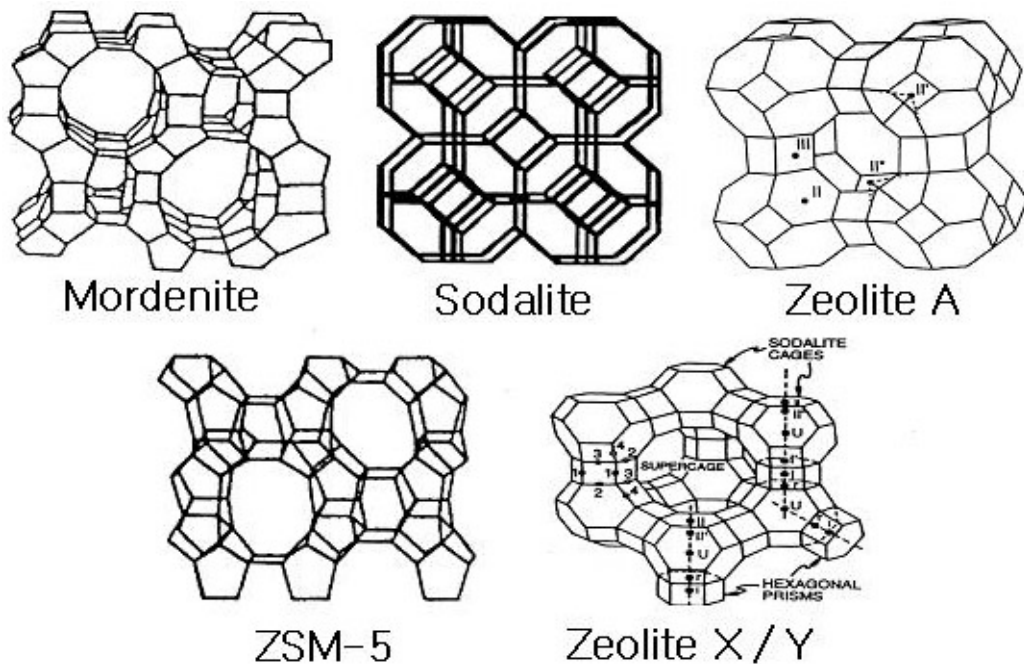


그림 1. Framework structures of some extensively studied zeolite.

3. 다공성 탄소 구조체

다공성 탄소 나노 구조체들은 불규칙적인 구조를 지니며 일정치 않은 마이크로 기공들을 가지고 있다. 사실 이런 규칙적이지 못한 구조와 기공을 제어하는데 있어 많은 어려움이 있어 이 분야에 대한 많은 연구가 필요하다. 또한 지금까지도 수소가 다공성 탄소계 나노 구조체에 흡착이나 이탈되는 정확한 메커니즘이 규명되지 않은 실정이라서 많은 연구가 기대되고 있다.

이 중 탄소나노튜브의 저장 메커니즘에 대한 이론적인 대립이 있는데 그 중 하나가 GNFs의 수소 저장능을 67.5 wt%로 보고한 Rodriguez와 탄소나노튜브에 알칼리금속을 도핑해 14.2 wt%의 수소 저장 가능성을 보인 Chen의 보고가 있다.

그러나 이 두 경우 다 재현성에서 많은 문제를 보이고 있는 것이 현실이다. 또 다른 논쟁은 수소가 저장될 때 과연 어디에 흡착되느냐는 것이다. 지금 받아지고 있는 이론 중 하나는 수소가 탄소나노튜브의 안쪽 빈 공간에 저장한다는 것이고 다른 하나는 수소가 다발로 이뤄진 나노튜브 사이 공간 표면에 물리적 흡착이 이뤄진다는 것이다. 사실 이런 이론들 역시 단지 가설에 지나지 않지만 정확한 이론적 근거만 발견된다면 학문적으로나 현실 응용 측면에서 많은 발전이 기대된다.

탄소계 에어로겔(Carbon Aerogels)은 전체적으로 50 nm 이하 크기의 셀(cell) 혹은 동공(pore)을 갖는 open cell 형태로 외경이 10 nm이하인 콜로이드형 입자나 섬유들이 수소와 공유결합을 할 수 있게 해준다. 합성 방법은 resorcinol-formaldehyde(RF)나 phenolic-furfural(PF)을 이용해 sol-gel 고분자 합성법으로 만들어진다. 이때 휘발성 용제를 사용하게 되고, 열분해를 통해 최종 제품을 추출한다[9,52]. 표 2 는 다양한 탄소재료의 수소저장량을 비교한 것이다.

4. 다공성 실리카 구조체

다공성 구조체인 실리카에 리튬을 도핑시킨 후 수소를 저장하는 연구가 유럽의 여러 기관과 일본 도쿄 대학에서 이뤄지고 있다. 리튬 클로라이드와 에탄올 용액에 다공성 실리카를 넣어 리튬이 도핑된 실리카를 만들고 여기에 다시 수소를 흡착시켜 수소 저장능력을 평가하였다. 흡착된 수소의 양은 520 °C에서 열처리 시 0.05 wt%를 보였다.

이는 수소가 흡착되는 양이 비록 적은 양이지만 다공성 구조체를 개질시켜 수소 저장 가능성을 보였다는 관점에서 중요한 연구정보를 제공하고 있다.

표 2. Hydrogen Storage Capacities in Carbon Nanotubes

Material	Gravimetric Hydrogen Storage Amount (wt%)	Storage Temp. (K)	Storage Pressure (MPa)
SWNTs (low purity)	5-10	273	0.040
SWNTs (high purity)	3.5~4.5	298	0.040
GNFs (tubular)	11.26	298	11.35
GNFs (herring bone)	67.55	298	11.35
GNFs (platelet)	53.68	298	11.35
Li-MWNTs	20.0	~473-673	0.1
K-MWNTs	14.0	<313	0.1
SWNTs (high purity)	8.25	80	7.18
SWNTs (50% purity)	4.2	300	10.1
CNFs	~10	300	10.1
CNFs	~5	300	10.1
Li-MWNTs	~2.5	~473-673	0.1
K-MWNTs	~1.8	<313	0.1
Li/K-GNTs(SWNT)	~10	300	8~12
GNFs	~10	300	8~12
GNFs	6.5	~300	~12
MWNTs	~5	~300	~10
SWNTs	~0.1	300~520	0.1
MWNTs (electro-chemical)	<1	-	-
Nano-structured graphite	7.4	~300	1.0
SWNT (50-70% purity, electro-chemical)	~2	-	-

5. 다공성 금속-유기 구조체

최근에 다공질의 미세 구조체를 이용하여 응용기술에 접목하려는 시도는 미국 및 유럽 여러 선진국에서 다양하게 진행되고 있다. 한편 미국 미시간 주립대 Omar M.

Yaghi 교수는 다공질의 금속-유기 구조체로서 $Zn_4O(BDC)_3$ (BDC=1,4-benzene dicarboxylate)을 합성해 수소 저장체로의 이용가능성을 연구하고 있다.

그림 2 은 여러 종류의 유기 linker를 달리해 $Zn_4O(BDC)_3$ 중앙에 비어 있는 동공의 크기를 제어할 수 있다는 것을 보여주고 있다. 즉, 그림 2(a)는 유기 linker, phenylene에 의해 (b)의 경우에는 cyclobutyl-phenylene, (c)의 경우에는 naphthalene에 의해서 동공을 형성하고 있다. $Zn_4O(BDC)_3$ 의 수소 저장 효율을 살펴보면 저온 78 K에서는 4.5 wt%(formula unit 당 17.2 개의 수소 분자)의 수소 흡착을 보였고 상온(298 K)에서 20 bar의 수소 압력으로 실험했을 경우에는 1.0 wt%의 수소 흡착율을 보이고 있다.

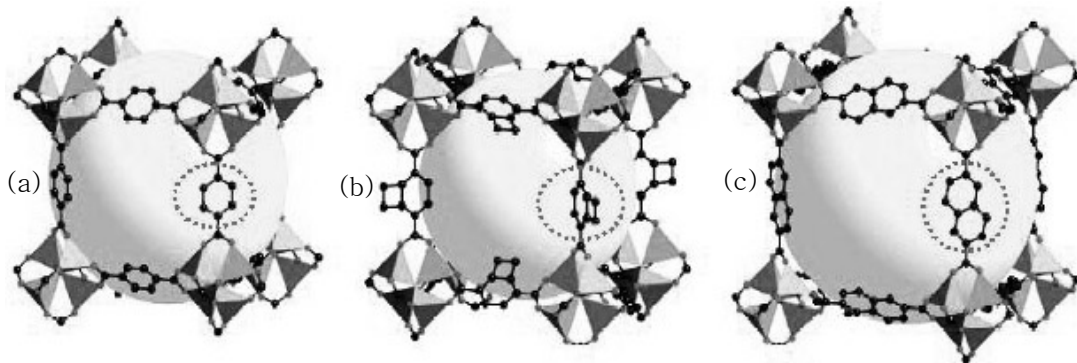


그림 2. (a) Single-crystal x-ray structure of metal-organic framework-5 (MOF-5), (b) isoretic-ular metal-organic framework-6(IRMOF-6), (c) isoreticular metal-organic framework-8(IRMOF- 8).