

# 고차 다공성 소재의 수소 저장 응용 기술 (II)

University of Liverpool

Research Fellow, 이준영

## 1. 개요

본 기술은 앞에서 제공한 수소 저장 소재에 대한 연구정보에 이어 최근에 미국의 NIST 에서 진행되고 있는 수소 저장 소재 프로젝트와 이와 관련된 연구 정보이다. 수소 연료 자동차 또는 휴대용 전자제품 등 수소 및 연료전지 기술은 향후 차세대 연료 기술로 가장 부각되고 있는 분야이며, 이에 미국의 에너지 관련 정부 기관에서 막대한 연구비용을 지원하고 있다. 미국 NIST 의 T. Yildirim 과 M. R. Hartman 은 금속-유기 복합체에서 나노케이지 및 수소 흡착 장소에 대한 연구를 진행하였으며, 또한 T. Yildirim 과 Bilkent University(Turkey)의 S. Ciraci 는 상온 및 상압과 같은 일반적인 조건에서 가역적으로 수소 분자를 흡수할 수 있으며, 수소분자와 수소 원자가 분리될 수 있는 나노소재에 대하여 진행된 연구를 소개하고자 한다.

## 2. Direct Observation of Hydrogen Adsorption

우선 미래의 수소기술 및 연료전지 기술의 성공 여부는 일반적인 조건에서 수소의 많은 양을 저장할 수 있는 소재의 개발에 달려있다. 이에 유기물간의 연결고리로서 메탈-옥사이드 클러스터에 의한 금속-유기 복합체 (metal-organic framework, MOF)(그림 1) 는 새로운 수소 저장 소재로 부각되고 있는데, 적절한 나노 기공 크기 및 기능기를 가지고 있으며 수소 저장 소재로 유리한 특성을 가지고 있다.

그러나 금속-유기 복합체의 수많은 수소 흡착 연구에도 불구하고 금속-유기 복합체와 수소와의 상호작용의 특성과 흡착된 수소 분자와 구조간의 관계는 잘 알려지지 않았다. 이에 본 연구 기술에서는 실질적인 수소 저장 소재로 응용하기 위한 중요한 해답을 주고 있다.

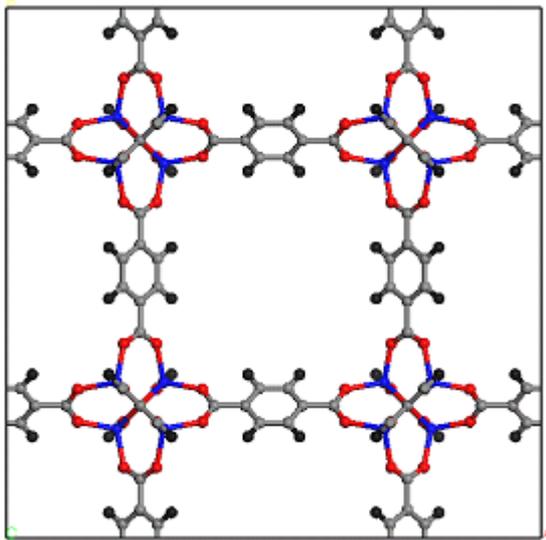


그림 1. Metal-organic framework, MOF

본 연구에서는 금속-유기 복합 소재에서 직접적으로 수소와 흡착하는 장소가 어떻게 작용하는지를 관찰하기 위해 neutron scattering 기술을 사용하였다. neutron 회절에 의한 fourier difference 결과는 분자들이 사과나 오렌지가 그릇 속에 쌓여있는 모습으로 명확하게 보여준다. 놀랍게도 금속-유기 복합체 격자는 낮은 온도에서 최대 10 wt.% 까지 수소 분자를 붙잡을 수 있도록 적절한 공간을 가지고 있다(그림 1, 2).

또한 일반적으로 유기계 연결체 보다 메탈-옥사이드 클러스터에 의한 결합 능력이 우수하다. 이러한 결과는 다른 유기계 연결체를 사용하는 것 보다 즉, 유기계 연결체를 사용할 경우 수소 방출은 매우 어렵기 때문에, 금속-유기 복합체에서 나노 기공의 네트워크 구조를 연결하여 그 채널을 좀 더 좁혀줄 수 있다. 특히 본 소재는 일반적인 조건에서 실질적 수소 저장 능력을 평가할 수 있다. 또한 중요한 점은 고농도에서 수소 분자의 로딩은 수소 분자간에 거리가 3 Å 보다 작으며(이는 고압에서 고체 수소를 이용할 때

얻어질 수 있는 결과이다), 수소 나노 클러스터의 독특한 3 차원 네트워크 구조를 형성한다. 이러한 결과는 금속-유기 복합체가 인공적으로 상호 연결된 나노 케이지들을 생성하는데 템플레이트로서 사용되어질 수 있음을 보여준다. 또한 본 소재는 분자간의 짧은 거리 때문에 금속이나, 초전도성과 같은 독특한 전기적 성질을 보여줄 수 있다.

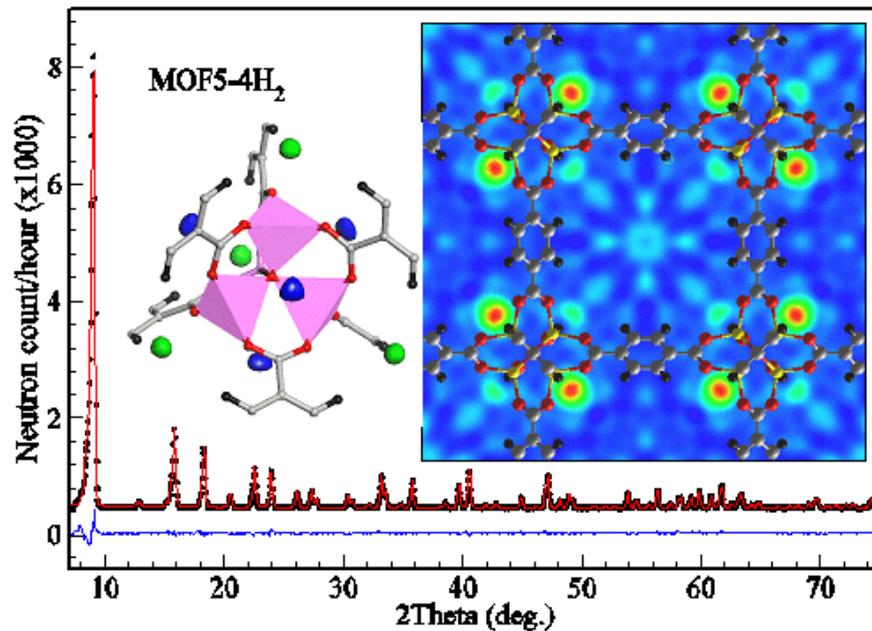


그림 2. Neutron scattering result using the metal-organic framework, MOF lattice.

### 3. Transition Metal-Decorated Nanostructures for High-Capacity H<sub>2</sub>

본 연구는 일반적인 조건에서 가역적으로 수소 분자를 흡수할 수 있으며, 수소 분자와 수소 원자가 분리될 수 있는 나노소재에 대한 연구이다. 그 동안 여러 연구자들에 의해 전이금속을 이용하는 수소화물과 카본 나노튜브를 이용하는 연구를 진행하여 왔다. 이의 결과로 수소와 탄소 간의 상호인력은 그동안 생각해오던 것과는 다르게 매우 약하다라는 것이 알려졌다. 한편 메탈과 수소의 상호력이 상온에서 가역적 저장체로서 훨씬 강력하게 작용하고 있음을 알게 되었다. 이러한 수소 저장 소재의 요구 조건 중 하나는 상온에서 가역적인

흡착과 수소 분자들의 분리 제어가 가능해야 한다는 점이다. 최근에 T. Yildirim (미국, NIST)과 S. Ciraci (Bilkent University, Turkey) 은 에너지적 측면에서 single-walled carbon nanotube (SWNT)에 코팅된 Ti 원자는 4 개의 수소 분자와 결합될 수 있으며, 고농도의 Ti 원자가 도입될 경우 최고 8 wt.% 까지 수소가 결합됨을 보고하였다(Physical Review Letters, 94, 175501, 2005).

Yildirim 그룹은 나노튜브와 C<sub>60</sub> 분자들이 메탈-카바이드를 형성하는데 발생하는 문제점을 해결할 수 있는 방법을 제시하고 있다. 이는 단일 수소 분자들이 Ti 금속이 코팅된 single-walled carbon nanotube (SWNT) 에 흡착함을 보고하였다. 단일 Ti 원자가 코팅된 SWNT/C<sub>60</sub> 은 4 개의 수소 분자들을 강력하게 흡착할 수 있음을 보여주었다(그림 3). 그 수소-메탈 결합은 상온에서 가역적 수소 저장 매체로서 필수적인 독특한 화학적, 물리적 결합 조합을 보여준다. 또한 이것들은 일반적인 조건에서 가역적으로 수소의 탈착이 가능하며, 어떠한 에너지도 수반되지 않음을 제시하였다. 둘, 셋 또는 네개의 수소 분자들은 수소-수소 결합을 가지고 표면에 흡수되며 결합에 따른 에너지는 마찬가지로 필요하지 않다고 보고하였다. 채워지거나 또는 비워있는 메탈 d-오비탈은 수소 분자들을 위하여 독특한 결합력을 발생시킨다(그림 4). 그 결합력은 화학적 결합 보다는 다소 약하며, 물리적 결합 보다는 다소 강하다. 본 연구에서는 이러한 것이 상온에서 가역적인 수소 저장을 위한 필요한 요소임을 강조하고 있다.

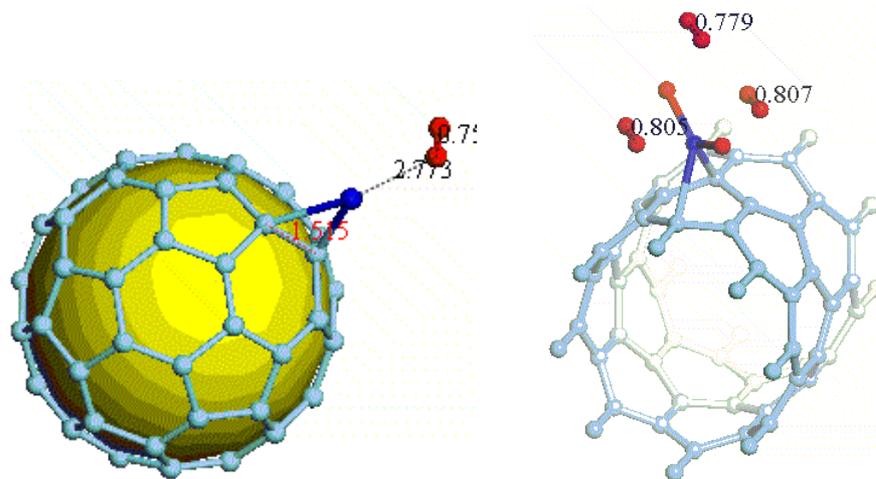


그림 3. Ti coated SWNT/C<sub>60</sub> with 4 hydrogen molecules.

또한 Ti 금속을 넓은 범위로 코팅하면, SWNT/C<sub>60</sub> 은 수소 분자를 8 wt.% 까지 저장할 수 있다. 수소 저장 소재로 응용하기 위해서는 최소 6 wt.% 이상을 저장할 수 있어야 한다. 또한 고온 quantum molecular dynamics 를 이용하여 수소분자가 분리가 가능하다는 것을 약 800 K 의 온도에서 밝혀냈다. 이때 Ti-탄소 결합의 파괴나, 나노튜브에서 TiH<sub>2</sub> 을 제거됨이 없음을 확인하였다. 이는 수소분자의 탈착 거동의 중요역할을 하는 온도에 따른 안정성에 대하여 밝혀내었다.

이러한 결과들은 가역적 수소 저장 소재로의 요구 조건을 좀 더 충족시킬 수 있다. 이러한 결과들은 4 개의 수소 분자들을 흡착하며 수소-메탈 복합체를 형성하는 것으로 향후 수소 저장 및 연료전지 응용 분야에서 상기의 결과들은 중요한 기반 정보를 줄 수 있다고 사료된다.

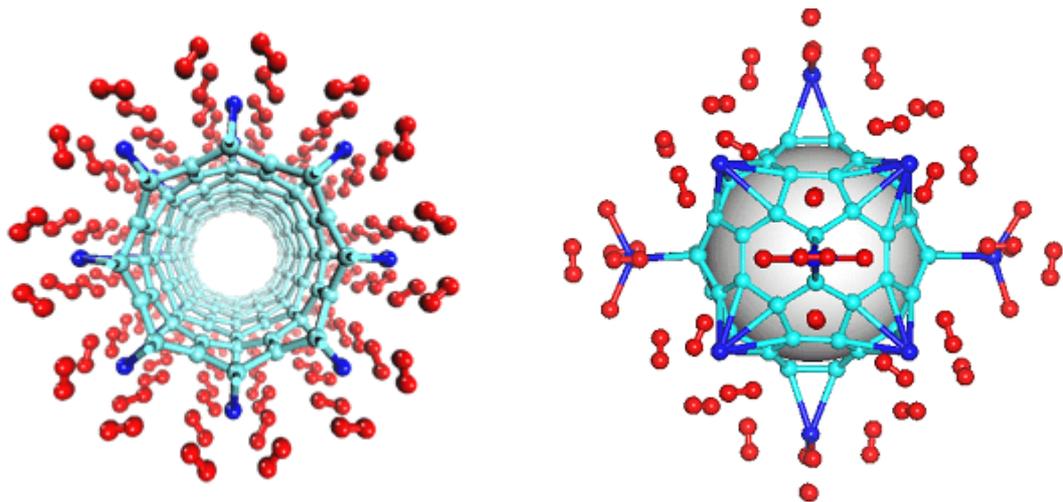


그림 4. Fully hydrogen-charged Ti-coated carbon nanotube with a predicted storage capacity of ~ 8 wt%. The light-blue, blue, and red atoms represent C, Ti, and H<sub>2</sub> molecules, respectively.