

고체상 수소저장기술 동향

Review : Hydrogen Storage in Solid State

이 준 웅*

Junwung LEE

Abstract

Hydrogen is the most abundant element in the universe. Although hydrogen can produce three times more energy than gasoline and seven times than coal, the most challenging problem in utilizing hydrogen as energy carrier is its storage problem. In contrast to the liquid hydrocarbon, hydrogen can not be stored or transported easily and safely because of its extremely low boiling point(21K). Recently scientists have made a tremendous achievement in storing hydrogen capacity in solid state materials such as carbon based and metal organic frameworks materials as well as metal hydrides. In this review the author reviewed the status of the hydrogen storage technologies in solid state, the advantages and disadvantages in each category of materials and the future prospects of hydrogen storage.

Keywords : Hydrogen Storage(수소저장), Solid State(고체상), Carbon Based Materials(탄소기반 물질), Metal Organic Frameworks(MOFs, 금속-유기물 골격), Hydrogen Storage Capacity(수소저장용량)

1. 서론

지구상에서 가장 흔하고 가장 높은 에너지 효율을 갖는 원소인 수소는 궁극적으로 에너지안보, 자원의 가용성 및 환경 문제를 해결할 수 있는 유일한 물질로서, 편리하고 안전하게 에너지로 전환시킬 수 있다. 수소 에너지를 사용하기 위해서는 수소를 효과적이고 안전하게 저장할 수 있는 안정적인 저장 매체가 필요하다¹⁾.

수소저장기술은 다양한 물리·화학적 방법에 기반

을 두고 있다. 수소의 화학적 특성을 고려해 볼 때 화학반응에 의해서 가역적으로 수소를 저장하는 물질들이 각광을 받고 있는데, 대부분 연구는 자동차에 사용할 수 있도록 가벼운 물질 내 수소를 저장하는 기술에 초점이 맞춰지고 있다.

높은 부피저장밀도를 얻기 위해서 수소를 액화시키는 방법도 고려해 볼 수 있으나, 수소의 비등점(20.27K)이 대단히 낮고 저온에서 액체 상태를 유지하기 위해서는 에너지 손실이 크다.

현재는 수소를 고압으로 압축(800bar)하거나, 극저온(21K) 탱크 내에 액체수소를 저장하는 방법이 이용되고 있으나, 이러한 방법은 비효율적일뿐만 아니라 수송과정이 위험하다. 따라서 수소를 효과적으로 저장하기 위해서 높은 비표면적을 갖는 물질 내에 흡착시키

† 2010년 9월 10일 접수~2010년 11월 19일 게재승인

* 한국과학기술정보연구원(KISTI) Reseat 사업팀

책임저자 : 이준웅(dalmaioikr@reseat.re.kr)

거나, 화학적 결합을 할 수 있는 물질이 관심의 대상이 되고 있다^[2].

지구상에서 가장 풍부한 원소인 수소를 녹색기술로 제조하고, 이를 안전하면서도 효과적으로 저장하는 기술이 앞으로 녹색 사회 구현을 달성하는 열쇠가 될 것이다. 따라서 고체상 수소저장기술의 최근 현황을 조사 분석한 이 리뷰는 녹색기술정책 입안자들은 물론 관련 학계 및 산업계에 도움이 될 수 있을 것으로 기대한다.

2. 고체상 수소저장 목표 성능

미국 에너지부(DOE)는 2003년에 연료전지 자동차용 온 보드 수소저장 목표를 설정한 후^[3] 2009년에 이를 다시 수정하였다^[4].

현재 수소저장이 가장 절실하게 요구되는 분야가 바로 수소를 연료로 사용하는 연료전지 자동차(FCV)로서 아래 Table 1의 저장 인자들은 DOE가 미래 FCV에 운용하기 위해서 설정된 목표 값들이다.

수소저장 시스템의 운용온도 범위는 환경 및 연료전지의 운전조건에 의해서 결정된다. 즉, 저온 한계인 -40℃는 추운 날씨에 작동할 수 있는 요구조건인 반면, 고온 한계는 연료전지의 운용온도에 기반을 두고 정해진 것이다.

Table 1. DOE 설정 수소저장 목표^[4]

저장인자	단위	2010	2015	궁극적 목표
중량용량	kWh/kg	1.5	1.8	2.5
	wt%/H ₂	4.5	5.5	7.5
부피용량	kWh/ℓ	0.9	1.3	2.3
	gH ₂ /ℓ	28	40	70
운용온도	℃	-40/85	-40/85	-40/95-105
운용압력	MPa	0.5/1.2	0.5/1.2	0.3/1.2
반응속도	gH ₂ /kW	0.02	0.02	0.02
비용	\$/kWh	미정		

3. 고체상 수소저장의 열역학 및 반응역학 특성

가. 열역학적 특성

수소흡착 과정의 열역학적 특성은 수소저장물질의 수소발생이나 흡착반응에 가장 핵심적인 인자이다. 열역학적 특성에 의해서 흡·탈착이 이루어지는 온도와 압력 간에는 평형관계가 유지되기 때문에 탈착되는 수소의 압력이 디바이스 작동에 충분한지를 결정하는 요소이다. 탈착에 필요한 열량과 온 보드 재충전(또는 가역성) 가능성은 수소의 흡·탈착 반응의 열역학적 특성에 의해서 결정된다.

수소가 기체 상태와 응축상태 간의 평형을 이루는 압력은 van't Hoff 식($P_{H_2} = P_0 \exp(\frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R})$)으로 나타낼 수 있다. 이 식에서 P_{H_2} 는 평형압력, P_0 는 기준압력(예 : 대기압), R 은 기체상수, T 는 절대온도이고, ΔH 와 ΔS 는 각각 수소저장의 반응엔탈피와 엔트로피 변화이다^[5].

수소의 탈착 엔탈피 변화가 큰 물질은 수소를 발생시키기 위해서 고온으로 가열해야하고, 흡착하는 과정에서 많은 열을 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 반면에 수소 탈착 엔탈피 변화가 적으면 낮은 온도에서 수소를 발생하지만, 재충전과정에 높은 압력을 가해야 하는 단점이 있다. 따라서 엔탈피 데이터는 재료의 유용한 특성인 동시에 중요한 설계 파라미터이다

Fig. 1은 80℃에서 엔트로피를 매개변수로 사용해서 수소의 평형압력(P_{H_2})을 반응엔탈피(ΔH)의 함수로 나타낸 도표이다. 평형압력이 DOE가 정한 수소의 최저 공급 압력인 0.3MPa일 경우 최대 엔트로피 변화(145

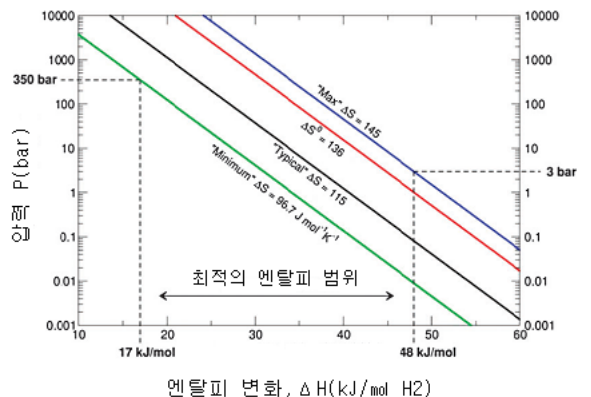


Fig. 1. 수소의 흡착 엔트로피에서 흡착엔탈피의 함수로 나타낸 수소의 평형 압력^[5]

Table 2. 최근 관심의 대상이 되고 있는 수소저장 반응의 열역학 및 반응역학 데이터^[5]

반응	Wt%H ₂ (이론값)	gH ₂ /ℓ (이론값)	가역성	ΔH _{des} (kJ/molH ₂)	ΔS _{des} (J/KmolH ₂)
LaNi ₅ H _{6.5} ↔ LaNi ₅ +3.25H ₂	1.5	100	Y	30.8	108
V _{0.85} Ti _{0.1} Fe _{0.05} H ₂ ↔ V _{0.85} Ti _{0.1} Fe _{0.05} +H ₂	3.7	~170	Y	43.2	140
MgH ₂ ↔ Mg+H ₂	7.7	109	Y	62.3	131
NaAlH ₄ ↔ 1/3Na ₃ AlH ₆ +2/3Al+H ₂	3.7	52	Y	37	
NaAlH ₆ ↔ 3NaH+Al+1.5H ₂	1.9	43	Y	47	
Mg(NH ₂) ₂ +2LiH ↔ Li ₂ Mg(NH) ₂ +2H ₂	5.6	66	Y	38.9	
LiBH ₄ ↔ LiH+B+3/2H ₂	13.9	93	Y	62.8	115
12LiBH ₄ ↔ Li ₂ B ₁₂ H ₁₂ +10LiH+13H ₂	10.0	35		44.4	97
Li ₂ B ₁₂ H ₁₂ ↔ 2LiH+12B+5H ₂	6.0	60		117	120
2LiBH ₄ +MgH ₂ ↔ MgB ₂ +2LiH+4H ₂	11.6	96	Y	50.4	108
Li ₄ BN ₃ H ₁₀ ↔ Li ₃ BN ₂ +LiNH ₂ +4H ₂	8.9	88	N	12.8	111
AlH ₃ ↔ Al+3/2H ₂	10	148	N	4.6	
NH ₃ BH ₃ ↔ [NH ₂ BH ₂] _x +H ₂	6.5	96	N	-6	
MOF · 177:H ₂ ↔ MOF · 177+H ₂	7.5	49	Y	4.4	
MOF · 5:H ₂ ↔ MOF · 5+H ₂	7.1	66	Y	3.8	

J/mol/K)가 수반되는 탈착반응 엔탈피는 48kJ/molH₂이다. 반대로 엔트로피 변화가 최저(96.7J/mol/K)인 경우 35 MPa의 압력으로 수소를 충전할 경우의 엔탈피 변화는 17kJ/molH₂이다.

위 두 극단적인 데이터로부터 열역학적으로 가장 이상적인 엔탈피 변화는 20~50kJ/molH₂ 범위라는 것을 알 수 있지만, 효율적인 측면을 감안해 보면 20~30kJ/molH₂ 범위가 최적의 엔탈피 변화이다. Table 2에는 최근 관심의 대상이 되고 있는 수소저장 반응의 열역학 데이터와 이론 저장용량을 소개하였다.

나. 열역학적 특성 조절

현재까지 수소저장 반응의 열역학적 특성을 조절하는 유일한 방법은 조성을 변화시키는 것이었다. 그러나 최근 수소화물들을 혼합해서 안정성을 감소시키거나 나노미터 크기의 저장물질을 제조해서 열역학적 특성을 변화시킬 수 있다는 연구결과들이 발표되고 있다.

수소 탈착반응의 엔탈피를 낮추는 프로세스를 비안정화라고 지칭하는데, 엔탈피가 ΔH>50kJ/molH₂ 정도로 높아서 너무 안정적일 경우 효과적이다. 이 개념은 1960년대에 소개되었으나^[6] General Motors의 S. L. Skeith는 2005년에 LiBH₄와 MgH₂를 혼합시켜 반응 엔탈피를 낮출 수 있다고 발표하였다^[7].

LiBH₄ + 1/2MgH₂ ⇌ LiH + 1/2MgB₂ + 2H₂ 반응의 엔탈피 변화는 41kJ/molH₂이다. LiBH₄ 및 MgH₂의 ΔH가 60kJ/molH₂ 이상이라는 점을 감안한다면 혼합물의 엔탈피가 현저하게 감소하였다는 것을 알 수 있는데, 이는 안정적인 MgB₂의 생성이 발열반응이기 때문이다. 이와 같은 개념을 반대로 이용해서 반응물의 엔탈피를 높이는 것도 가능하다.

NaAlH₄의 입자 크기를 나노미터 크기로 줄이면 수소의 흡·탈착 속도는 빨라지지만, 열역학적 특성을 변화시키지는 못하는 것으로 알려져 있다.

그러나 Utrecht University의 Krijn P. de Jong 그룹은 2005년에 양자화학 계산으로 MgH₂의 입자 크기를 ~

1.3nm 정도로 줄이면 탈착 온도를 벌크상대 탈착온도보다 낮은 100°C 이하로 낮출 수 있다고 예측하였다^[8]. 이러한 예측이 실험적으로 입증된다면 수소저장 반응의 반응속도와 열역학적 특성을 조절하는데 큰 영향을 줄 것으로 보인다.

다. 열역학적 특성 평가

금속 수소화물에 대한 열역학적 데이터는 비교적 풍부하지만, 착 수소화물, 화학적 수소화물 및 흡착제에 대한 데이터는 희귀한 편이다. 그 이유는 이 물질들이 비교적 신물질일 뿐만 아니라 반응속도가 느리고 반응 메커니즘이 복잡하기 때문이다. 그러나 이들 물질들의 열역학적 특성이 저장성능에 미치는 영향의 중요성을 감안한다면 열역학적 데이터가 필수적이다. 열역학적 특성은 실험적 방법과 컴퓨터 시뮬레이션 계산에 의해서 구하는 방법으로 대별된다.

실험적으로 ΔH 와 ΔS 를 구하는 가장 보편적인 방법은 압력-조성-온도(P-C-T) 평형 데이터를 이용하는 것인데, 여기서 조성이란 저장물질 내 수소의 함량을 wt% H₂로 나타낸 것이다.

수소저장물질의 열역학적 데이터를 실험적으로 구하는 방법은 다음과 같다. 즉, (a) 우선 일정한 온도에서 평형상태에 있는 시료의 압력을 약간 감소시킨 후 다음 평형상태에 도달할 때의 평형 조성을 측정해서 P-C 곡선을 얻는다. (b) 온도를 변화시켜 가면서 (a) 과정을 반복해서 최종 P-C-T 곡선을 얻는다. (c) 최종적으로 van't Hoff 식의 (1/T)와 Ln(P_{eq}) 간에 이루는 직선의 기울기로부터 ΔH 를, 이 직선이 y축과 만나는 점으로부터 ΔS 를 구한다.

컴퓨터 알고리즘과 컴퓨터 하드웨어의 발전으로 열역학적 특성을 실험값에 가까운 정확도로 계산할 수 있다. 물론 현재 컴퓨터 계산이 실험을 완전히 대체할 수는 없지만, 컴퓨터의 효율성과 예측능력은 수소저장 물질을 찾는 데 중요한 역할을 하고 있다.

대부분의 수소저장 후보 물질들은 결정이기 때문에 이 물질들의 열역학적 특성은 주로 밀도이론함수(DFT : Density Functional Theory) 계산으로 예측하는데, 이 방법의 장점은 계산의 효율성이 높다는 점이다^[9]. 수소저장물질 연구에 DFT 계산을 이용하면 다음과 같은 장점이 있다.

- 계산으로 구한 열역학 데이터는 실험값에 준하는 정확도를 갖는데, 오차는 $\sim 15\text{kJ/molH}_2$ 이내이다^[10].

- 컴퓨터 계산은 효율이 높다. 상온에서 진행되는 한 단계 반응의 자유에너지 변화에 대한 계산시간은 수 일 이내에 끝낼 수 있는데^[11], 실험에 의해서 같은 결과를 얻기 위해서는 훨씬 긴 시간이 소요된다.
- 컴퓨터 계산은 아직 합성되지 않은 미지의 물질에 대한 열역학적 특성도 예측할 수 있다. 현재 몇몇 연구 그룹들이 기능화 된 C₆₀을 비롯한 다양한 화합물에 수소가 결합되는 에너지를 계산중에 있다^[12]. 또한 컴퓨터 계산으로 수소저장이 가능한 물질들이 속속 예측되고 있어서 합성화학자들이 이들 가상의 물질들을 합성하는 일이 남아있다.

컴퓨터 예측이 두드러지게 발휘되는 또 하나의 분야는 바로 가상의 상 도표를 그릴 수 있다는 점이다. n개의 반응물이 주어지면 컴퓨터는 n-1 차원의 상 도표를 그려서 열역학적 특성을 구하는데, 이러한 상 도표는 실험에 의해서 만들 수도 있지만, 많은 시간과 노력이 필요하다.

University of California의 A. R. Akbarzadeh 등은 GCLP(Grand Canonical Linear Programming) 방법을 2007년에 소개하였다. 이 방법은 화학반응이 일어날 수 있는 조성들이 주어지면 DFT 방법으로 자유에너지를 계산해서 열역학적으로 가능한 모든 반응을 예측할 수 있다^[13].

수소저장물질 연구에서 DFT를 적용할 수 없는 분야는 반데르발스 상호작용이 관여하는 시스템으로서 NH₃BH₃과 같은 결정이나, 금속-유기물 골격(MOF)과 같이 수소를 물리적으로 흡착하는 물질들이 여기에 속한다. DFT는 분산 상호작용을 고려하지 않기 때문에 몬테카를로 시뮬레이션과 같은 다른 방법을 이용해서 해결해야 한다.

라. 반응역학 특성

반응역학은 수소의 흡·탈착 반응속도와 반응경로를 이해하는 수단이다. FCV가 충분한 동력을 내는데 필요한 수소를 적절한 유속으로 공급하고 신속하게 수소를 재충전하기 위해서는 연료 시스템의 반응역학적 지식이 필요하다. 반응역학 연구 목표는 표면에서의 상호반응, 호스트 물질이 수소를 저장하는 메커니즘 및 물질전달 현상 등 동적 특성을 이해하는데 있는데, 이상적으로는 수소의 흡·탈착 반응속도를 조절하는 에너지 장벽을 알아야 한다.

금속 수소화물의 경우 수소분자는 표면에서 수소

원자로 해리된 다음 금속 내로 확산해 들어가는 과정을 통해서 흡착된다. 이 과정에서 반응속도에 제한을 줄 수 있는 과정은 H₂의 해리과정과 수소화 상의 핵 생성 및 성장이다. 수소 탈착에서는 이와는 반대로 수소 원자가 수소화물을 통해서 확산된 다음 수소화물 표면에서 수소분자로 재결합한 다음 금속결정의 핵 생성과 성장이 뒤따른다.

착 수소화물로부터 수소가 탈착되는 반응은 기존의 수소화물보다 복잡한데, 이는 수소와 기타 원소들이 다양한 반응단계에 관여하기 때문이다. 예를 들면, 착 수소화물로부터 수소가 탈착되는 경우 BH⁺와 같은 음이온 착물의 결합이 끊어지면서 수소로 재결합되고, 이어서 금속 원소가 원거리를 이동해서 새로운 상의 핵을 생성하는 복잡한 과정을 거친다^[5].

기존 수소화물처럼 착 수소화물도 입자의 크기를 줄이면 수소의 흡·탈착 반응속도가 증가된다. *Pacific Northwest National Laboratory*(PNNL)의 A. Gutowska 등은 2005년에 착수소화물의 작은 입자들을 표면적 큰 골격 구조에 삽입하면 수소의 흡·탈착 반응속도가 증가하고 수소의 탈착 온도를 낮추는 효과를 볼 수 있다는 사실을 입증하였다^[14].

착 수소화물이나 화학적 수소화물로부터 수소가 빠져나가면 새로운 고체상이 생성된다. 새로운 상이 만들어지려면 당연히 핵이 먼저 생성되는데 이 과정이 바로 H₂ 방출속도를 제한하는 단계이다.

핵생성의 에너지 장벽을 낮추거나 또는 아예 이 단계를 건너뛰기 위해서 반응물에 ‘결정 씨앗’을 소량 첨가하는 방법이 이용된다. ‘생성물 파종’이라고도 불리는 이 개념은 PNNL의 C. Aardahl이 2008년에 NH₃BH₃의 반응속도를 높이기 위해서 처음 소개하였다^[15]. 이 방법은 LiNH₂ + MgH₂와 같이 아미드를 포함하는 혼합물 반응에도 이용될 수 있다^[16].

*Ford Motor Company*의 J. Yang 등은 2007년에 Aardahl의 개념을 확장한 ‘자기 촉매’반응을 소개하였다. 이 방법에서는 ‘반응성 수소화 복합물’(reactive hydride composite)이 낮은 온도에서 수소를 방출하면서 생겨난 생성물이 높은 온도의 분해반응의 씨앗 역할을 한다^[17].

반응 혼합물(2LiNH₂ + LiBH₄ + MgH₂)의 수소화 과정에서 생성된 Li₂Mg(NH)₂는 고온 가역반응의 씨앗 역할을 한다. 씨앗은 반응이 진행되는 동안에 생성되기 때문에 착 수소화물의 반응속도를 효과적으로 증가시킬 것으로 보이나, 다른 수소화물에도 응용할 수

있는지는 앞으로 실험을 통해서 입증되어야 한다.

‘Spillover’라고 불리는 수소저장 메커니즘은 촉매에 의해서 H₂ 분자가 수소 원자로 해리되는 현상을 이용하는 방법이다^[18]. 흡착제는 보통 77K에서 수소를 흡착하지만, spillover 개념을 이용하면 상온에서 수소를 흡착시키는 것이 가능하다.

4. 탄소기반 수소저장물질

가. 개요

탄소는 기체를 대단히 잘 흡수하는 물질이다. 지난 수 십 년간 다공성 구조를 갖는 미세한 입자로 구성된 탄소 물질들이 합성되었고, 기체 분자와 결합할 수 있는 특성을 이용해서 정화, 제독 등에 이용되고 있다.

탄소 기반 물질을 수소저장 매체로서 이용해 보려는 연구가 활발하게 이루어지면서 *National Renewable Energy Laboratory*의 A. C. Dillon과 *Northeastern University*의 A. Chambers 등은 각각 1997년과 1998년에 탄소나노튜브(CNT : Carbon NanoTube)와 흑연 나노섬유(CNF : Carbon NanoFiber)가 높은 수소저장용량을 갖는다고 발표하였다^[19,20].

특히 Dillon이 탄소나노튜브에 수소를 응축시킬 수 있다는 연구결과를 발표하면서^[19] 단일벽(SWCNT) 및 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)와 CNF에 수소를 저장하는 연구결과들이 쏟아져 나왔으나^[21], Dillon과 Chambers의 결과는 재현성이 없다는 결론이 났다.

나. 탄소기반 물질의 수소흡착 특성

다공성 탄소물질은 기체 분자를 강하게 흡착한다. 탄소 기반 물질들의 저장용량은 BET 표면적에 선형적으로 비례하는데^[22], 온도가 높지 않을 경우 다공성 물질의 흡착은 물리적 흡착이다^[23]. 물리적 흡착 프로세스는 대단히 약한 힘이 작용하기 때문에 90bar 정도의 압력에서도 적은 양만이 흡착된다^[24].

큰 표면적을 갖는 탄소 물질은 수소를 쉽게 흡·탈착시킬 수 있다^[25]. 탄소 기반 물질은 낮은 가격, 용이한 접근성, 우수한 재충전 특성, 낮은 밀도, 다양한 기공 구조, 안정성 및 다양하고 쉬운 합성방법 등의 장점을 때문에 수소저장물질로 이용해 보려는 연구가 활발하게 진행되고 있다^[26].

탄소 물질 내 수소저장은 두 단계 메커니즘이 연속적으로 진행되는 과정이다. 즉, 수소가 흡착 물질 표면

을 따라서 흡착된 다음 수소 분자가 물질전달 및 결합 과정을 통해서 탄소 물질 내부로 흡착된다. 흡착 용량은 수소가 효과적으로 접촉할 수 있는 표면적, 기공의 크기, 표면 형상, 표면의 화학적 조성 및 압력, 온도 등 다양한 인자들에 복합적으로 의존한다^[27,28].

물리적 흡착의 한계를 극복하기 위해서 NIST의 T. Yildirim은 2005년에 이론계산을 통해서 CNT에 티타늄을 도핑하면 수소저장용량을 증가시킬 수 있다고 예측하였고^[29], KAIST의 이정우는 2005년에 CNT 표면에 니켈을 결합시키면 수소를 높은 밀도로 저장할 수 있다고 주장한 바 있으나^[30], 두 경우 모두 재현성이 결여된다는 문제가 있다.

CNT, 나노기공 탄소 물질 및 마이크로기공 활성탄소 등에 수소가 흡·탈착되는 프로세스는 거의 완벽하게 가역적이고 77K에서 반응속도도 빠른 편이다^[31,32]. 흡·탈착 속도가 빠르다는 것은 수소의 충전과 재충전을 신속하게 할 수 있다는 점에서 유리하지만, 흡착 엔탈피 변화가 낮다는 단점이 있다.

다. 탄소기반 물질 내 수소저장

일단 구조가 최적화된 탄소 물질들은 상온과 77K에서 흡착특성을 조사하는 것이 보통인데, 대부분 마이크로 기공을 갖는 활성탄소(AC : Activated Carbon), AC 섬유(ACF : AC Fiber) 및 Single-Walled NanoTube (SWNT)에 대한 연구가 주류를 이루고 있다. 이 물질들이 관심을 끄는 이유는 물리적 흡착 특성을 아주 정교하게 조절할 수 있기 때문이다.

열적 또는 화학적으로 합성되는 AC는 기공도가 높고, 비표면적이 큰 결정형 흑연과 무정형 탄소를 함께 포함하고 있다. AC의 수소저장 속도와 용량은 입자, 섬유 또는 과립 등의 형태와 모양에 영향을 받는데, 섬유상의 수소흡착 속도는 과립에 비해서 2~50배가 빠르다^[33].

AC의 수소흡착용량은 표면적과 기공 부피에 비례하고, 단분자층 흡착 이론에 바탕을 둔 Langmuir 등은 모델에 잘 맞는데, 극저온과 고압에서만 높은 저장용량을 얻을 수 있다^[34]. 실험에 의하면 마이크로 기공의 부피가 1ml/g보다 크면 흡착에 의해서 2.2wt% 정도의 수소를 저장할 수 있고, 흡·탈착 조건을 최적화하면 4.5~5.3wt%까지도 저장할 수 있다.

한국화학연구원의 진향교는 2007년에 코코넛 껍질로 만든 AC는 298K, 100bar에서 0.85wt%의 흡착특성을 갖는다고 발표하였고^[35], 같은 해에 *Nanotechnology*

Research Center(인도)의 M. Sharon은 사탕수수로 만든 ACF가 11Pa, 상온에서 1.09~2.05wt%의 수소를 저장할 수 있다고 발표하였다^[36].

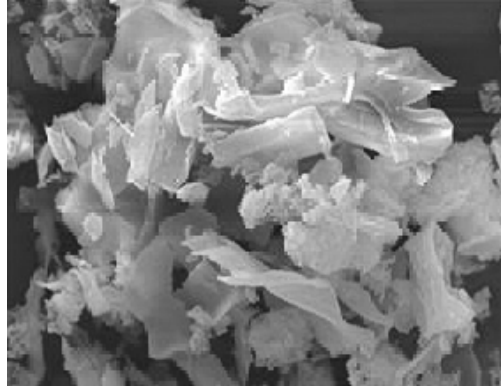


Fig. 2. 코코넛 섬유로 제조한 AC^[22]

*Universidad de Alicante*의 Ángel Linares-Solano 그룹은 2008년에 22MPa의 기계적 압축강도를 갖는 AC 모노리스를 제조하였는데, 1.04cm³/g의 기공부피와, 0.7g/cm³의 밀도를 갖는 이 물질은 77K, 4MPa에서 무려 29.7 g/l의 수소를 흡착한다고 주장하였다^[37].

AC를 분쇄하면 나노미터 규모의 결합이 생성되면서 비표면적을 증가시켜 수소저장용량을 증가시킨다는 실험결과가 발표되었다^[38]. 또한 백금과 같은 희귀금속을 첨가하면 흡착용량이 더욱 증가하는데, 이는 백금 표면에서 화학적 흡착과 탄소 표면에 물리적 흡착이 동시에 일어나고, 백금에 흡착된 상당량의 수소가 인접한 위치로 이동하는 spillover가 일어나기 때문이다^[39].

1991년 CNT가 발견된 이래 수소를 저장할 수 있으리라는 기대 때문에 관심의 대상이 되어왔다. 나노구조의 탄소물질들은 결합 장소 역할을 하는 결합들을 포함하고 있기 때문에 더 많은 양의 수소를 저장할 수 있으리라고 예측되는데^[38], 1997년 Dillon이 CNT가 우수한 수소저장물질이라고 발표한 이래 CNT의 수소저장 연구가 세계적으로 급속하게 확산되었다.

MIT의 M. S. Dresselhaus는 1999년에 SWCNT를 전 처리하면 상온, 10MPa에서 수소를 4~5wt% 흡착시킬 수 있다고 주장한 반면^[40], *California Institute of Technology*의 Y. Ye는 같은 해에 80K에서 8wt% 이상을 저장할 수 있다고 주장하였다^[41]. 그 외에도 40~100bar 범위에서 2.0~4.0wt%의 수소저장이 가능하다는 다양한 연구결과들이 발표된 바 있다.

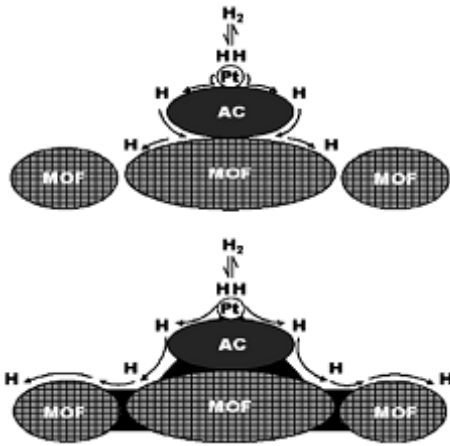


Fig. 3. 탄소를 가교물질로 사용한 수소의 spillover^[18]

Table 3에 소개된 대로 CNT의 수소저장용량은 연구자들에 따라서 0.25~56wt% 범위에 이르는 큰 편차를 보이고 있다. 국제에너지기구(IEA)는 수 년 전 까지 발표된 30~60wt%의 수소저장용량은 불가능하다고 지적하였고^[42], 이러한 결과는 실험오차에 기인한 것이라는 것이 과학계의 공통된 견해이다.

Table 3. 문헌에 발표된 CNT의 수소저장용량^[22]

시료	T(K)	P(MPa)	H ₂ (wt%)
SWNT	133	0.04	5~10
SWNT	A ^a	0.067	3.5~4.5
SWNT	77~300	8	1~1.5
SWNT	80	7	8.25
SWNT	A ^a	4.8	1.2
MWNT	298	12.16	56
MWNT	300~700	A ^a	0.25
MWNT	A ^a	10	0.68
MWNT	300	1.0	13.8
MWNT	300	7.0	0.7~0.8

^a상온 또는 상압

Chinese Academy of Sciences의 P. X. Hou는 2003년에 MWCNT의 외부 직경과 수소저장용량 간의 상관관계를 조사해서 13.5MPa, 293K에서 최대 4.6wt%의

수소를 저장할 수 있다고 보고하였다. 예상대로 수소저장용량은 MWCNT 직경에 선형적인 관계를 갖는데, Hou는 MWCNT 내에 존재하는 섬 모양의 작은 구역에 수소가 저장된다고 주장하였다^[43].

Hou의 주장에 앞서서 General Motors의 G. G. Tibbetts는 2001년에 MWCNT의 수소저장용량이 0.3wt%에 불과하다는 주장과 함께 1wt% 이상의 흡착은 실험오차라고 주장하였다^[44]. Chinese University of Hong Kong의 X. Ye는 2007년에 C₆₀를 SWCNT 마개로 사용한 수소저장 용기를 제안하였는데, 이 용기는 10,000bar 이상의 압력에서 7.7wt%의 수소를 저장할 수 있다고 예측하였다^[45]. 그러나 University of Queensland의 S. K. Bhatia는 2006년에 수소저장에 관한 CNT가 AC보다 유리하지 않다고 주장하는 등 CNT의 수소저장용량은 끊임없는 논란의 대상이 되고 있다^[46].

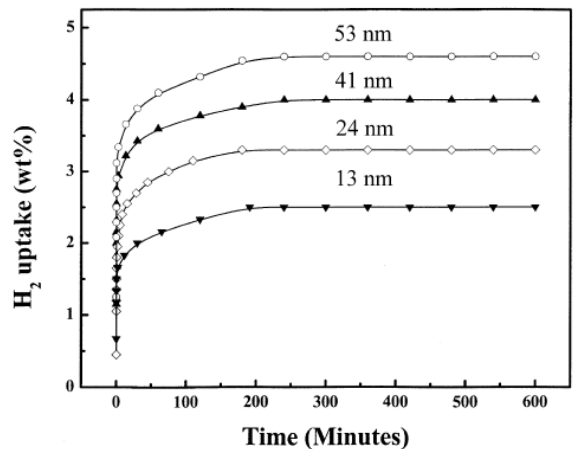


Fig. 4. CNT 직경에 따른 H₂의 저장용량^[43]

Loughborough University의 M. C. Turpin은 2002년에 500~600°C에서 에틸렌을 금속 촉매 위로 통과시켜 CNF를 합성한 다음, 상온, 12.16MPa에서 수소저장용량을 측정해 본 결과 4.00~6.50wt%의 수소를 저장할 수 있다고 발표하였으나^[47], 이 프로세스는 느리고 비용이 많이 든다는 단점이 있다.

인하대학교의 박수진은 2007년에 활성탄소섬유 내의 기공의 손상 없이 CNF를 활성탄소에 균일하게 코팅하였는데^[48], 2008년에는 같은 방법으로 다공성 탄소물질을 니켈로 코팅하여 298K, 100bar에서 2.2wt%의 수소를 저장하였다고 발표하였다^[49].

Lucknow University(인도)의 B. K. Gupta는 2008년에

벤젠의 분무 열분해 방법으로 리튬, 칼륨 등이 도핑된 CNF를 합성한 후 수소저장용량을 조사해 본 결과 27 °C, 12.16MPa에서 10wt%의 수소를 흡착한다고 발표하였으나^[50], *General Motors*의 G. G. Tibbetts는 2001년에 CVD 방법으로 제조한 GNF는 3.5~11MPa, 상온에서 1wt% 미만의 수소를 흡착한다는 상반된 결과를 발표하였다^[44].

*Dresden University of Technology*의 T. Heine가 2007년에 소개한 허니콤 구조의 흑연도 우수한 수소저장 특성을 가질 것으로 보이는데, 허니콤 구조는 독특한 기계적, 구조적 특성으로 인해서 FCV의 수소저장물질로 등장할 가능성이 있다^[51].

바람직한 흡착물질을 개발하기 위해서는 수소의 흡착특성을 최대화해야 할 뿐만 아니라, 공기에 존재하는 극성 분자들에 의해서 흡착특성이 훼손되지 말아야 한다. 그러한 의미에서 탄소 원자로 구성된 그래핀이 수소저장에 유망한 물질이 될 수 있다.

그래핀은 분명 다량의 수소를 저장할 수 있는 물질이다. *University of Manchester*의 D. C. Elias는 2009년에 수소 원자를 그래핀 내 탄소와 결합시켜 다량의 수소를 저장한 후 450°C로 가열하면 수소가 다시 방출된다는 사실을 확인하였다^[52].

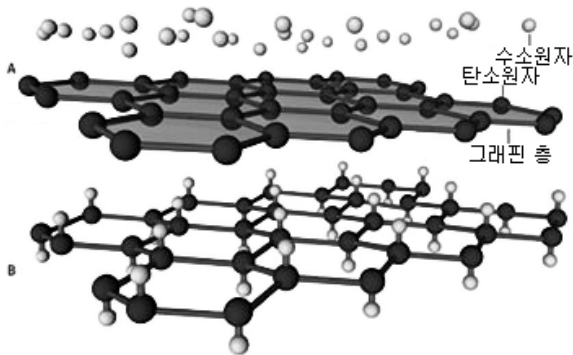


Fig. 5. 수소가 그래핀에 결합되기 전(상)과 후(하)^[52]

5. 금속수소화물의 수소저장 특성

가. 개요

화학적 흡착에 의해서 수소를 강하게(>10kJ/mol H₂) 결합하는 물질들로서 금속 수소화물, 착수소화물 및 기타 화학적 수소화물이 있는데^[53], 화학적으로 수소를 결합시키는 저장 매체는 다시 가역 및 비가역적

매체로 분류된다. 비가역적이란 보통의 압력과 온도에서 쉽게 수소를 방출시키지 않는다는 뜻을 내포한다. 수소 방출 에너지 장벽은 열역학적이거나 반응역학적인 요소에 의해서 결정된다.

비가역적 수소화물의 분해 엔탈피는 AlH₃의 경우 7kJ/molH₂로부터 LiBH₄의 67kJ/molH₂의 강한 결합에 이르는 광범위한 값을 갖는 반면 가역적 수소 운반체들의 분해 엔탈피는 20~55kJ/molH₂ 범위이다^[53].

가역적 금속수소화물의 경우 수소원자는 화학적으로 금속에 결합되고, 압력 저하나 온도 상승과 같은 열역학적 조건이 변하면 수소가 방출된다. 수소화 반응은 발열반응이기 때문에 H₂를 방출시키기 위해서는 열을 가해야 한다.

나. 가역적 수소화물

1) 개요

상온에서 수소를 쉽게 방출할 수 있는 기존의 금속 수소화물의 수소저장용량은 보통 2wt% 미만으로서^[54] 자동차 용 양성자 교환 막 연료전지(PEMFC)의 요구 조건을 충족시키지 못한다. 높은 수소 증량저장용량을 얻기 위해서 원자번호 13 이하의 원소들의 수소화물이 연구되고 있고, 특히 착 수소화물(complex hydride)에 대한 연구에 초점이 맞추어지고 있다.

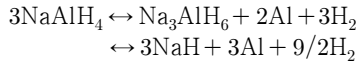
착 수소화물은 수소 원자가 (AlH₆)⁻³, (AlH₄)⁻, (BH₄)⁻ 및 (NH₂)⁻ 등 음이온 중심 원자에 공유결합하고, 리튬이나 마그네슘과 같은 알칼리토금속 또는 아연과 같은 전이금속 양이온에 의해서 안정화된다. 일반적으로 수소저장용 착 수소화물은 ① tetra- 및 hexahydroaluminate (alanate), ② tetrahydroborates(borohydrides) 및 ③ 아미드 등 크게 세 종류로 분류된다^[53].

2) Alanate

가장 큰 관심을 끈 착 수소화물은 alanate로서 수소가 알루미늄에 8면체 형상으로 결합된 hexa-hydroaluminate 나 수소가 4면체 형상으로 알루미늄에 결합된 tetrahydroaluminate 형태로 발견되는데, 현재 가장 많이 연구되고 있는 착 수소화물은 2%의 티타늄이 함유된 sodium alanate이다.

느린 반응속도에도 불구하고 착 수소화물이 가역성이 있다는 사실의 발견으로 고체 상 수소저장 기술에 획기적 전기가 마련되었다. Sodium alanate 시스템은 기존의 금속 수소화물에 비해서 가역 성능이 약 두 배 정도인데, alanate의 전형적인 수소화 반응은 다음 화학

식으로 표현된다^[53].



Institute for Energy(노르웨이)의 S. S. Srinivasan은 2004년에 Ti 함유 sodium alanate가 160°C에서 약 4wt%의 수소를 가역적으로 흡·탈착시키는 시험을 100회 이상 실시하였다^[55]. 이 정도의 성능은 DOE의 요구조건을 충족시키지는 못해도 최소한 저온 가역성에 대한 메커니즘을 이해하는 데는 도움을 준다.

*Brookhaven National Laboratory*의 S. Chaudhuri는 2006년에 실험 및 밀도이론함수 계산을 실시해서 Ti 촉매가 sodium alanate의 수소저장 가역반응에 핵심적 역할을 한다는 사실을 입증하였다^[56].

NaAlH_4 및 Na_3AlH_6 외에도 적절한 압력과 온도에서 가역적으로 수소를 저장할 수 있는 다양한 alanate들이 있는데, 예를 들면, $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$, KAlH_4 , K_3AlH_6 , K_2LiAlH_6 및 K_2NaAlH_6 등이 있으나 이 물질들은 수소 저장용량이 낮다.

3) 수소화붕소(borohydrides)

*Tohoku University*의 S. Orimo는 2007년에 다양한 종류의 수소화붕소의 결정 구조를 발표하였다^[57]. 일반적으로 염기성 수소화붕소의 분해 엔탈피는 대단히 높아서 수소를 방출하기 위해서는 높은 온도가 요구되는데, 예를 들면, LiBH_4 는 4380°C에서 LiH 와 붕소로 분해되면서 13.5wt%의 수소를 방출한다^[53].

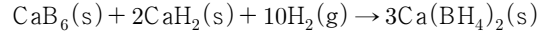


수소화붕소의 높은 열역학적 안정성을 낮추기 위해서 제 2의 원소를 결합시켜 분해 엔탈피를 감소시키는 연구가 수행되고 있다. 또한 수소화붕소 나노입자를 합성한 다음 나노기공 물질에 삽입해서 가역 사이클을 반복시켜도 응집되지 않는 연구도 진행되고 있다^[53].

$(\text{Mg}(\text{BH}_4)_2)^{[58]}$, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2^{[59]}$, $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4^{[60]}$, $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2^{[60]}$ 등과 같은 알칼리토금속 및 전이금속이 포함된 수소화붕소는 그룹 I 수소화붕소에 비해서 훨씬 안정성이 낮기 때문에 이 물질들을 가역적 수소저장물질에 응용해 보려는 연구도 진행되고 있다.

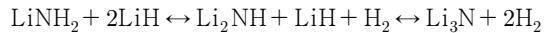
Sandia National Laboratories(SNL)의 E. Rönnebro는 2007년에 CaB_6 와 CaH_2 를 1:2 몰 비로 혼합한 후 H_2 를

700bar, 400~440°C에서 반응시켜 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 를 합성하였다. 이들은 합성과정에 촉매를 첨가하면 반응속도에 중요한 역할을 한다는 사실과 함께 합성된 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 는 140~390°C 사이에서 수소를 가역적으로 방출하면서 CaB_6 와 CaH_2 로 분해된다^[59].



4) 아미드

*National University of Singapore*의 P. Chen은 2002년에 리튬아미드와 수소화리튬을 반응시켜 H_2 를 이론값인 10.3wt% 가까이 얻을 수 있는 2단계 가역반응을 제안하였으나^[61], 이 반응에서 수소가 완전히 탈착되기 위해서는 4,400°C라는 고온이 요구되기 때문에 실용성이 없다.



SNL의 Luo는 2006년에 수소화리튬과 마그네슘아미드 $[\text{Mg}(\text{NH}_2)_2]$ 가 반응해서 수소를 발생시키는 가역반응을 소개하였다^[62].



위 반응에서 발생하는 수소의 이론 양은 5.6wt%이고, 리튬아미드에 비해서 낮은 온도에서 반응이 진행된다는 장점이 있으나, 수소를 탈착시키는 온도가 연료전지에 응용하기에는 여전히 높고, H_2 가 탈착되면서 암모니아를 생성시켜 질소 함량을 감소시켜서 수소흡착특성이 저하된다^[53]. 여기에 더해서 암모니아는 연료전지를 부식시키기 때문에 H_2 연료로부터 완벽하게 제거해야한다는 단점이 있다. 현재 암모니아의 발생을 억제할 수 있는 첨가제를 찾는 연구도 진행되고 있다^[57].

다. 가역적 수소화물의 수소저장 용량 증대

1) 열역학적 특성 조절

탈 수소화 반응의 열역학적 조건을 유리하게 변화시키기 위해서는 양이온 또는 음이온 착물의 조성을 바꿔야만 한다. 착 수소화물은 $[\text{MH}_6]^{3-}$ 또는 $[\text{MH}_4]^-$ ($\text{M}=\text{B}, \text{Al}$)와 같이 금속 수소화물 음이온 착물과 리튬, 마그네슘 등 금속 양이온으로 구성되어 있기 때문에 다른 금속을 삽입하는 것이 간단하지 않다.

Brookhaven National Laboratory의 J. Graetz는 2005년에 hexahydride alanes($M_2M'AlH_6$) 양이온을 치환하면 열역학적 특성을 조절할 수 있다고 발표하였다^[63]. 이 물질은 두 개의 서로 다른 알칼리 양이온(M과 M')이 두 개의 서로 다른 사이트를 차지해서 $M_2M'AlH_6$ 형태의 구조를 갖게 된다. 따라서 양이온의 조성을 변화시키면 수소의 분해 엔탈피를 현저하게 변화시킬 수 있다^[64,65].

두 개의 나트륨 이온이 서로 다른 위치에 자리 잡고 있는 Na_3AlH_6 의 경우 H_2 발생의 평형 압력은 254°C에서 63bar이다. 여기서 Na 양이온을 리튬 이온으로 치환하면 2알칼리 alanate인 Na_2LiAlH_6 이 생성되면서 평형 압력은 32bar로 낮아진다. 비록 양이온 치환을 통해서 열역학적 특성을 조절하는 것이 가능하지만 실제로 양이온 치환으로 안정적인 구조의 물질을 얻을 수 있는 경우는 많지 않다.

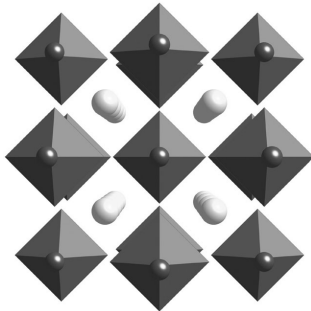


Fig. 6. Bialkali alanate($M_2M'AlH_6$)의 구조 : 크고(M) 작은(M') 알칼리 금속 양이온과 8면체의 AlH_6 내부구조^[53]

착물 내의 수소를 다른 원소로 치환해도 열역학적 특성이 변한다. Institute for Energy Technology(노르웨이)의 B. C. Hauback은 2008년에 Na_3AlH_6 결정 내 수소를 불소로 치환하면 안정도가 현저하게 감소한다는 사실을 관찰하였다^[74]. 수소와 불소가 혼합된 $Na_3AlH_{6-x}F_x$ ($x \approx 3$)는 120°C에서 순수한 수소화물에 비해서 월등히 높은 평형 압력(25bar)을 나타낸다^[65,66].

결정 내 알루미늄의 일부를 다른 금속으로 치환해도 음이온 착물의 특성을 바꿀 수 있다. University of Birmingham의 P. A. Anderson은 2006년에 붕소가 포함된 $Li_4(NH_2)_3BH_4$ 를 합성하였는데, 이 4차 수소화물은 순수한 $LiBH_4$ 보다 낮은 온도에서 수소를 방출한다는 장점과 가역성이 낮다는 단점을 동시에 갖고 있다^[67].

2) 불안정화

원소($AH_x \rightarrow A + 2/xH_2$) 대신 안정적인 합금($AH_x + yB \rightarrow AB_y + x/2H_2$)으로 분해되면 반응의 안정성이 낮아진다. 이 경우 반응은 더 낮은 에너지 상태에서 멈추기 때문에 전체 반응 엔탈피는 감소되고, 따라서 이를 분해시키는데 적은 에너지(열)가 소요된다^[68].

수소화리튬과 마그네슘아미드의 반응은 Li와 N 대신 안정적인 Li_3N 를 생성한다는 점에서 불안정화 반응의 한 예이다. HRL Laboratories의 J. J. Vajo는 2007년에 이 개념을 LiH/Si , MgH_2/Si , $LiBH_4/MgH_2$ 등 다양한 수소화물 시스템에 적용하였다^[69].

Carnegie Mellon University의 S. V. Alapati와 Northwestern University의 C. Wolverton은 각각 독립적으로 밀도이론함수계산으로 높은 수소 함량과 유리한 열역학적 조건을 갖는 여러 종류의 새로운 불안정화 시스템을 발견하였다. 비록 이러한 접근이 효과적이기는 하지만, 두 번째 화합물을 첨가함으로써 시스템의 전체 중량 흡착용량이 감소된다는 단점이 있다^[70,10].

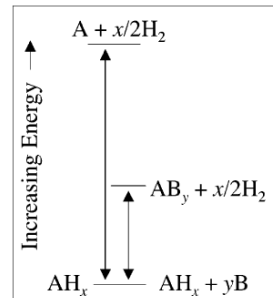


Fig. 7. 원소로 분해반응(좌)과 합금으로 분해되면서 반응 엔탈피가 감소하는 반응(우)의 에너지 도표^[53]

위 방법의 단점은 분해반응을 원하는 반응경로를 따라서 진행시켜야 한다는 점이다. 즉, 원하는 열역학적 특성을 얻기 위해서는 수소화물(AH_x)과 합금의 생성(AB_y)이 반드시 동시에 진행되어야 하는데, 만일 두 종류의 수소화물이 관련되어 여러 개의 반응경로가 가능해지면 문제가 복잡해진다.

라. 비가역적 수소화물

1) 개요

다수의 고용량 수소화물은 열역학 및 반응역학적 제약 때문에 수소의 재충전이 쉽지 않다. 비가역 수소화

물은 비용은 물론 장치 밖(off-board)에서 재충전을 해야 한다는 조건 때문에 관심의 대상이 되지 못해 왔으나, 최근 연구 결과에 의하면 몇 종류의 물질들은 가역적 하이브리드보다 높은 용량과 낮은 분해온도를 갖는다는 사실이 밝혀졌다.

최근 비가역 수소화물 중에서 암모니아-보란에 대한 관심이 커지고 있는데, *University of Alabama*의 D. A. Dixon은 2007년에 16 종류의 $B_xN_xH_y$ ($x=2,3$ $y \geq 2x$)에 대한 *ab initio* 계산으로 열역학적 특성을 계산한 세 편의 논문을 발표한 바 있다^[71~73].

AlH_3 은 공기 중에서 30년간 보관해도 원래 수소 양의 96%가 유지된다^[74]. 이러한 안정성이 어떻게 유지되는지는 아직 명확하게 규명되지는 않았지만, 수소/금속 시스템의 느린 확산속도와 표면 장벽이 수소 분자의 생성을 억제하는 것으로 추정된다.

2) 수소화 알루미늄

비가역 수소화물 중 유망한 물질로 수소화알루미늄(AlH_3)을 들 수 있다. 이의 수소 부피 함량은 148g/l로서 액체수소의 두 배이고 중량 함량은 10wt%를 상회한다. AlH_3 은 여러 형태의 결정상을 갖는데, 상온, 상압 하에서 모두 열역학적으로 불안정하다^[53].

1960년대에 미국과 구소련에서 로켓 추진제와 고품화약용으로 α - AlH_3 결정을 처음 합성하였지만, 이 물질이 100°C 이하의 낮은 온도에서 수소를 빠르게 방출하기 때문에 다시 관심의 대상이 되고 있다^[75].



위 반응은 낮은 온도에서 7kJ/mol H_2 정도의 적은 열을 흡수하면서 수소를 방출한다는 장점이 있기 때문에^[76] 원격 센서나 데이터 전송과 같은 낮은 파워가 요구되는 분야에 응용할 수 있는데, 특히 수소로 작동되는 작은 규모의 연료전지를 사용해서 휴대용이나 원격 파워 시스템에 응용될 수 있을 것이다.

*BNL*의 J. Graetz는 2005년에 α , β 및 γ - AlH_3 결정을 합성해서 60~140°C 사이의 온도에서 수소분해 반응속도를 측정하였고^[77], 2007년에는 0.1 μ m 크기의 α - AlH_3 분말을 115°C에서 분해시켜 1.0g/sec.의 수소발생속도를 얻었는데, 이는 50kW 용량의 연료전지를 45%의 효율로 작동시키기에 충분한 반응속도이다^[75].

AlH_3 의 수소방출 기술은 발전하고 있지만, 재순환시키는 문제가 난제로 남아있다. Graetz는 2005년에 α

- AlH_3 의 열적 안정도 데이터를 얻은 다음^[76], 2006년에 이 데이터를 이용해서 α - AlH_3 과 구성 원소들($Al + H_2$) 간의 평형 압력을 다양한 온도에서 계산하여 이를 실험결과와^[78] 비교해 본 결과 상온에서 평형 압력은 7kbar로 밝혀졌다^[79]. 이는 Al 과 H_2 로부터 AlH_3 을 얻기 위해서는 높은 압력이 필요하다는 것을 의미한다.

수소화물을 재순환시키는 방법으로 전기화학적 반응을 이용할 수 있다. 즉, 전해질 퍼텐셜에 의해서 수소가 활성화되면 호스트 물질에 결합할 수 있는 기력이 증가된다. 전해질 퍼텐셜과 압력 간에는 $V \propto \ln(P)$ 의 상관관계가 있기 때문에 낮은 전압에서 열역학적 요구를 충족시킬 수 있다. 현재 *Savannah River National Laboratory*의 R. Zidan은 이 방법으로 AlH_3 을 재생시키는 방법을 활발하게 연구하고 있다^[80].

6. MOF 내 수소저장

가. 개요

MOF란 금속 이온 또는 클러스터가 견고한 구조의 유기분자와 결합해서 1, 2 및 3차원의 다공성 구조를 형성하는 물질을 지칭한다. MOF 내 기공들은 구조적으로 안정해서 수소와 같은 기체를 저장하는데 적합하다.

컴퓨터를 이용해서 MOF 내 H_2 흡착을 모델링하는 연구가 진행되고 있는데^[81,82], MOF-5 [$Zn_4O(BDC)_3$] 및 이와 동종 망상구조가 관심을 끌고 있다. 이론 계산에 의하면 H_2 와 MOF 간에는 반데르발스 인력만이 존재하는데, 이는 298K에서 대단히 낮은 흡수용량을 나타낸다는 관찰결과와 잘 일치한다. H_2 는 약한 반데르발스 인력으로 결합되기 때문에 흡착열은 4~7kJ 정도로 낮다.[$BDC^{2-} = 1,4$ -benzenedicarboxylate]

MOF 내 H_2 결합력을 증가시키는 것이 상온에서 수소를 흡수하는 가장 핵심적 요소이다. 따라서 최근 연구는 마이크로 기공 물질 내 수소저장을 위한 최적 파라미터를 예측하는데 초점이 맞춰지고 있다.

*University of Queensland*의 S. K. Bhatia는 2006년에 마이크로 기공 물질의 최적 흡착엔탈피(ΔH_{opt})를 계산해본 결과 이상적인 H_2 흡착엔탈피는 298K, 1.5~100bar에서 13.6kJmol⁻¹라고 예측하였다^[46]. 298K, 1.5~30bar에서 최적 흡착열은 22~25kJmol⁻¹로 예상되기 때문에 표면의 흡착엔탈피가 약 20kJmol⁻¹의 값을 갖는 금속-유기물 골격을 설계해야 한다.

수소저장물질에는 H₂S, CO, CO₂, N₂ 등과 같은 불순물이 없어야하고, 대기 중 노출되어도 안전성이 유지되어야 한다. 실제로 Zn₄O(BDC)₃와 같은 우수한 수소저장물질도 공기 중에서 분해되기 때문에^[83,84] 수소저장 시스템을 설계할 때 이러한 요소도 고려해야 한다. 그러나 금속-imidazolate^[85], 금속-triazolate^[86] 및 금속-pyrazolate^[87] 골격은 금속-리간드 간의 강한 결합력이 생성되어 화학적 안정성이 높다.

나. 수소흡착 성능이 우수한 MOF

University of Michigan의 Omar M. Yaghi가 2003년에 Zn₄O(BDC)₃[MOF-5]이 수소흡착 특성이 있다는 사실을 최초로 발견한 이래^[88] MOF에 대한 연구가 활발하게 이루어지면서 현재는 MOF가 우수한 저온 저장물질로 인정되고 있다.

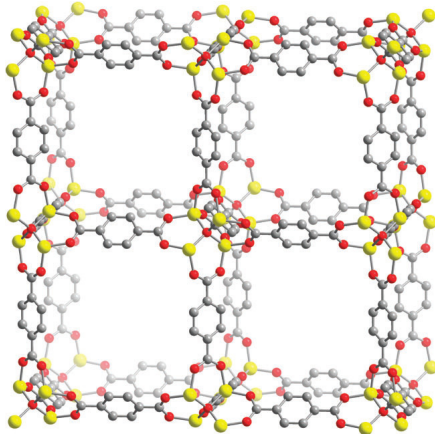


Fig. 8. MOF-5[Zn₄O(BDC)₃]의 결정 구조^[88](노랑, 회색, 적색은 각각 Zn, C 및 O 원자이고, 4각형 기공 한 변의 길이는 방향족 고리의 배향에 따라서 13.8 또는 9.2Å이다.)*

(* : 원소들을 소개한 색깔들이 이 문서에는 나타나지 않기 때문에 정확한 원소들의 배치는 그림 제목에 소개한 문헌을 참고하기 바람)

Yaghi가 2004년에 77K, 1bar에서 실시한 실험에서는 1.3wt%의 수소흡착이 관찰되었고^[89], Max-Planck-Institut의 B. Panella는 2006년에 50bar에서 5.1wt%가 흡착된다고 발표하였다^[90].

Zn₄O(BDC)₃은 제조 프로세스에 따라서 표면적이 1,010m²/g~4,400m²/g의 광범위한 값을 갖고, H₂ 흡착용량도 여기에 따라서 크게 변한다^[91]. 예를 들면,

University of California의 J. R. Long은 2007년에 MOF를 공기와 물로부터 완벽하게 차단시키면 77K, 40bar에서 수소흡착용량은 7.1wt%에 달하고, 100bar에서는 10wt%에 이른다고 발표하였는데, 이는 66gH₂/ℓ 라는 기록적인 부피저장밀도에 해당된다. Long은 낮은 온도에서도 2분 이내에 완전하게 수소를 흡착시킬 수 있다는 사실과 함께 저장용량 감소 없이 24회 재충전이 가능하다고 주장하였다^[92].

Zn₄O(BDC)₃의 탁월한 수소저장 특성에 고무되어 과학자들은 지금까지 150 종의 서로 다른 MOF의 수소저장 데이터를 소개하였다. 대부분 MOF는 높은 부피저장용량을 나타내고 있는데, 이는 MOF 내 마이크로기공의 부피가 커서 벌크 밀도를 낮추기 때문이다^[91].

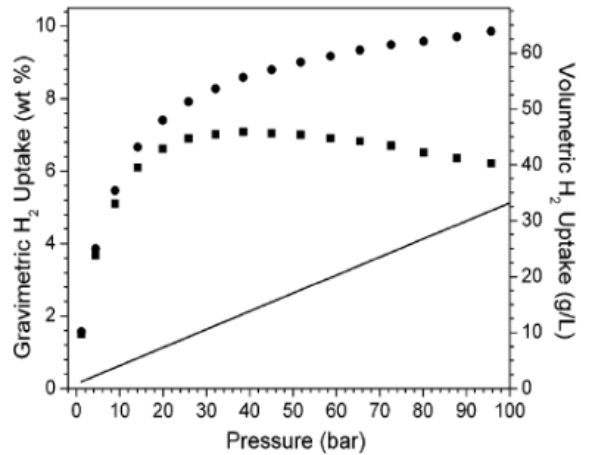


Fig. 9. 77K에서 Zn₄O(BDC)의 수소의 과량(네모) 및 전체(원) 흡착용량 : 직선은 압력에 따른 압축수소의 밀도^[92]

MOF-177[Zn₄O(BTB)₂]는 4면체인 (Zn₄O)⁶⁺ 유닛이 커다란 3각형의 3-카르복실산염 리간드에 연결되어 있는 구조로서 77K에서 7.1wt%의 수소를 흡착한다^[93,94]. 이는 Zn₄O(BDC)₃와 맞먹는 값이지만 이 물질은 기공이 대단히 크기 때문에 저장된 대부분의 H₂는 골격 표면에 흡착되기 보다는 단순히 빈 공간에 압축되어 있는 상태이다.

MOF 표면에 금속 배위 사이트가 열려있으면 H₂의 흡착을 증가시키기 때문에 298K에서도 저장능력이 높아지는데, Long은 2006년에 Mn²⁺가 포함된 Mn³[(Mn₄Cl)₃(BTT)₈]₂가 이러한 특성이 있다는 사실을 최초로 입증하였다. 이 물질의 전체 H₂ 흡착용량은

77K, 90bar에서 6.9wt%(60gH₂/ℓ)로서, 이는 액체수소의 85%에 해당된다^[95].

H₂와 좀 더 강한 결합력을 갖는 금속 사이트를 MOF 내에 높은 밀도로 배치할 수 있다면 실은 저장성능을 향상시킬 수 있다.

University of Newcastle upon Tyne의 K. M. Thomas는 2008년에 Zn₃(BDC)₃[Cu(Pyen)]의 H₂ 및 D₂의 흡착열이 각각 12.29kJ/mol과 12.44kJ/mol이라고 발표하였는데, 지금까지 보고된 값들 중에 가장 높은 값이다^[96]. [H₂Pyen = 5-methyl-4-oxo-1,4-dihydro-pyridine-3-carbaldehyde]

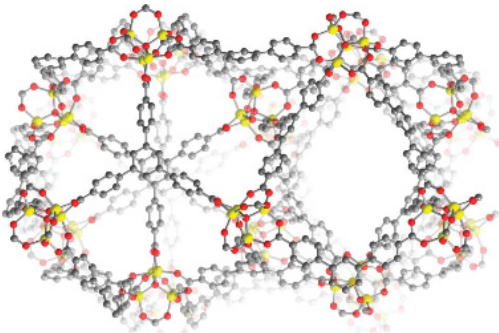


Fig. 10. MOF-177[Zn₄O(BTB)₃]의 결정 구조^[99](노랑, 회색, 적색은 각각 Zn, C 및 O 원자이다.)

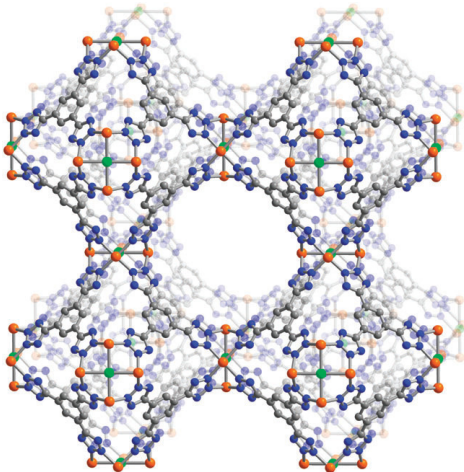


Fig. 11. Mn₃[(Mn₄Cl)₃(BTT)₈]₂의 결정 구조^[95](오렌지, 밝은 녹색, 청색 및 회색 구는 각각 Mn, Cl N 및 C 원자이고 기공의 크기는 10Å이다.)

지금까지 알려진 가장 강력한 수소 결합에너지는 Ni₂(dhtp) 내에서 13.5kJ/mol로서, 이 MOF의 수소저장

성능이 지금까지 알려진 MOF 중 가장 우수하다^[97]. [H₄dhtp = 2,5-dihydroxy-terephthalic acid]

다. MOF 구조와 수소저장용량 간의 상관관계

1) 카르복시산 기반 골격

대다수 MOF 구조는 카르복시산 리간드로 만들어지는데, BDC²⁻나 BTC³⁻와 같은 카르복시산 기반 리간드들은 시중에서 쉽게 구할 수 있고, 합성방법도 잘 확립되어 있다.

합성과정에서 MOF 기공으로부터 용매를 배출시킬 때 골격의 구조가 손상되지 않기 위해서는 골격 간의 연결이 고도로 규칙적일 뿐만 아니라 금속-리간드 간의 결합이 강해야만 한다. 따라서 두 군데에서 배위결합을 할 수 있는 카르복시산 그룹이 대단히 중요하다.

Cr₃OF(BDC)₃과 Cu₂(qptc)는 케톤 기능기(oxo)가 가운데 자리 잡은 삼각형 및 수레바퀴 형상의 클러스터로 구성되어 있다. 표면적이 5,500m²/g인 Cr₃OF(BDC)₃의 H₂ 흡착용량은 77K, 80bar에서 6.1wt%이고, 표면적이 2,930 m²/g인 Cu₂(qptc)의 흡착용량은 20bar에서 6.1wt%이다^[98,99]. [qptc⁴⁻ = quaterphenyl-3,3''',5,5'''-tetracarboxylate]

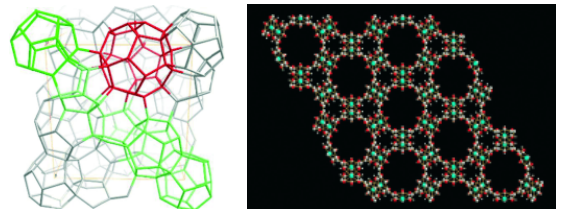


Fig. 12. Cr₃OF(BDC)₃ 및 Cu₂(qptc) 구조 모델^[98,99]

77K에서 높은 수소저장용량을 갖는 카르복시산으로 연결된 다양한 MOF들이 소개되었지만, 이들 대부분의 등가흡착열은 6~7kJ/mol 정도로 낮다는 단점이 있다. 이는 대부분의 금속-카르복시산 빌딩 유닛, 특히 4면체 Zn₄O(O₂CR)₆ 유닛 내의 금속이 여분의 배위결합을 할 수 없기 때문이다^[102].

우수한 수소저장 성능을 갖는 Zn₄O(BDC)₃과 구조적으로 대응되는 Be₄O(BDC)₃ 및 Co₄O(BDC)₃ 골격도 관심의 대상이 되고 있다. 베릴륨을 포함하는 화합물의 전체 중량저장용량은 약 4.1wt% 정도로서 Zn₄O(BDC)₃의 저장용량보다 높다. 이는 이 물질이 가벼운 골격으로 이루어져 있기 때문이지만, 베릴륨의 독성 때문에 수소저장 물질로는 부적합하다^[91].

2) 이중고리 azolate 기반 MOF

이중 고리 화합물인 tetrazolate는 카르복시산 염과 유사한 기능이 있는데, 유기 시안화물(R-C≡N)과 아지드이온(N₃⁻) 간의 [2+3] 쌍극자 고리첨가반응에 의해서 얻을 수 있다. 카르복시산과 유사하게 tetrazole 고리는 pH=4에서 탈 양성자화가 일어나기 때문에 카르복시산을 사용하는 경우와 유사한 조건에서 1가 음이온인 tetrazolate 기능기(-CN₄⁻)를 합성할 수 있다^[91].

카르복시산과 tetrazolate은 화학적 유사성과 상이점을 동시에 갖고 있는데, 예를 들면, 보통 두 개의 결합위치를 갖는 카르복시산 염과는 달리 tetrazolate 리간드는 2~4개의 질소 원자가 금속과 결합할 수 있는 배위수를 갖는다^[100].

카르복시산이나 tetrazolate 기반 골격구조는 습기에 예민한데, 특히 tetrazolate 기반 골격은 열적 안정성이 낮아서 200℃ 이상에서 붕괴되기 때문에 구조의 변형을 가져오지 않고 용매를 배출시키기가 어렵다. 따라서 tetrazolate 기반 골격은 온도 및 습기에 대한 민감성 때문에 수소저장 시스템에 적용할 수 있는 이상적인 후보가 되기 힘들다.

1,2,3-triazole과 pyrazole을 이용하면 tetrazolate 기반 MOF보다 안정적인 구조를 합성할 수 있다. Long은 2008년에 1,4-benzenedi-(4'-pyrazole) (H₂BDP)와 Co(CF₃SO₃)₂를 반응시켜 Co(BDP)를 합성하였는데^[99], 이 구조는 Long이 2006년에 합성한 Cu(BDP)와 대응되지만^[113], Cu(PDP)는 열적으로 불안정하고, 용매를 날려 보내도 H₂의 흡착력이 증가하지 않는 반면, Co(BDP)는 고온에서도 안정성이 유지될 뿐만 아니라 다량의 H₂를 흡착한다.[H₂BDP = 1,4-benzenedi(4'-pyrazolyl)]

대부분 MOF와는 달리 Co(BDP) 구조는 융통성이 뛰어나다. 즉, 용매를 용출시키는 과정에서 구조는 변하지만, 골격의 연결 상태는 그대로 유지된다. 또한 77K에서 20bar 까지는 H₂를 거의 흡착하지 않지만, 여기서 압력을 조금만 높여도 흡착이 가파르게 증가해서 흡착용량이 3.1wt%에 도달하고, 압력이 15bar 미만이 되어야만 H₂를 잃어서, 흡착과 탈착 사이에 넓은 이력 곡선(hysteresis loop)을 나타낸다^[87].

Pyrazole과 유사하게 imidazole로도 견고한 MOF를 합성할 수 있다. 현재까지 많은 종류의 이미다졸 기반 MOF가 합성되었지만 의미 있는 수소저장 데이터가 존재하는 것은 몇 종류 되지 않는다. 그 중에서 가장 우수한 저장용량을 갖는 MOF는 Zn(MeIm)₂[ZIF-8]로서, 77K, 30bar에서 3.3wt%의 흡수용량을 나타낸다^[85].

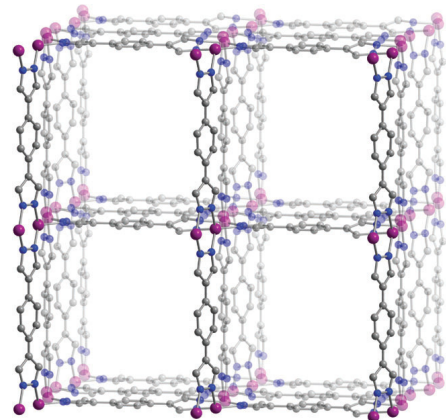


Fig. 13. Co(BDP)의 결정 구조 모델^[99](자색, 회색 및 청색은 각각 Co, C 및 N 원자로서, 4각형 기공의 한 변의 길이는 12Å)

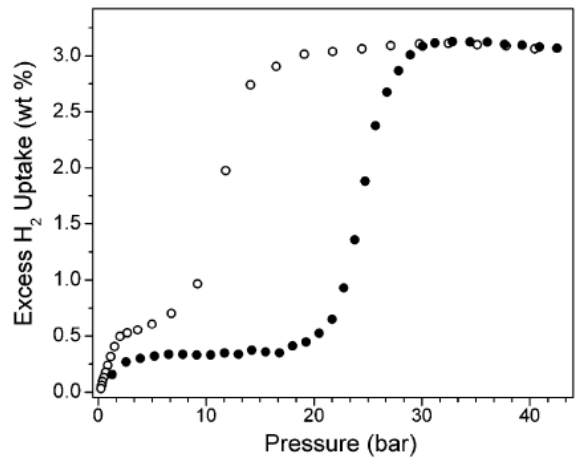


Fig. 14. 77K에서 Co(BDP)의 수소 등은 흡착 곡선^[87]

3) 혼합 리간드 시스템

Tetrazolate 기반 MOF의 열적 안정성을 개선하고, 다양한 배위 화학적 특성을 살리기 위해서 카르복시산과 tetrazolate가 혼합된 리간드를 사용하는 방법이 있다. 금속과 결합할 수 있는 두 종류의 기능성 분자를 포함하는 구조를 설계하기가 쉽지는 않지만, 일단 합성되면 H₂의 흡착 능력을 획기적으로 향상시킬 수 있다.

University of South Florida의 M. Eddaoudi는 2008년에 두 개의 카르복시산 염과 한 개의 tetrazolate 고리로 구성된 3각형 리간드를 사용해서 Cu₆O(tzi)₃(NO₃)을 합성하였는데, 카르복시산 염은 수레바퀴 형의 Cu₂(O₂CR)₄ 빌딩 유닛을 만들고, tetrazolate는 금속 빌딩

유닛인 $\text{Cu}_3\text{O}(\text{N}_4\text{CR})_3$ 을 생성하는데 참여한다^[101]. [tzi⁻ = 5-tetrazolylisophthalate]

$\text{Cu}_6\text{O}(\text{tzi})_3(\text{NO}_3)_3$ 의 3각형 클러스터의 Cu^{2+} 이온은 두 개의 배위결합 사이트를 갖고 있어서 등가흡착열이 높고(9.5kJ/mol), 77K, 1bar에서 H_2 를 2.4wt% 흡착한다^[91].

4) 금속-시아나화물 골격

금속-시아나화물 골격은 다양한 종류의 금속 센터를 노출 시킬 수 있다는 점에서 관심의 대상이 되고 있다. 이 중 가장 먼저 연구된 물질은 J. R. Long이 2005년에 합성한 $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)로서 입방체 구조 내 $[\text{Co}(\text{CN})_6]_3$ 사이트에 공격자점(vacancy)이 있는 금속 사이트를 포함한다^[102].

77K에서 일부 금속-시아나화물 골격의 H_2 흡착 능력은 MOF와 비슷하지만, 높은 압력에서도 같은 특성을 기대하기는 어렵다. 이는 가교역할을 하는 시아나화물의 결합길이가 짧기 때문에 골격이 비교적 조밀하여 표면적이 $900\text{m}^2/\text{g}$ 정도밖에 되지 않기 때문에 H_2 의 결합력을 증진시키는 추가적인 수단 없이는 298K에서 높은 H_2 흡수 성능을 발휘할 수 없다^[91].

5) 공유결합 골격(COF : Covalent Organic Frameworks)

최근 COF가 마이크로 기공 물질에 추가되었다. COF는 금속 이온 또는 클러스터가 중요한 역할을 하는 MOF와는 달리 금속이 포함되지 않고, 순전히 강한 공유결합으로만 이루어진 물질이다. 이 구조는 MOF의 화학적, 열적 불안정성의 원인이 되는 약한 금속-리간드 결합이 존재하지 않기 때문에 높은 용융점을 갖는 무정형 폴리머와 유사하지만, 잘 정돈된 마이크로분자 구조를 갖고 있고, 기공도가 높으며 표면적도 크다.

COF에는 금속 성분이 없어서 가볍기 때문에 수소와 같은 기체를 중량비로 다량 흡착할 수 있다. California Institute of Technology의 W. A. Goddard는 2008년에 1,4-benzene-diboronic acid를 hexahydroxytriphenylene으로 축합시켜 2차원구조의 $\text{C}_6\text{H}_4\text{BO}_2$ [COF-5]를 합성하였다. 이 물질은 100bar 77K에서 과량 및 전체 H_2 흡착용량이 각각 3.3 및 5wt%이지만, 부피흡착용량은 $33\text{g}/\ell$ 정도로 낮은데, 이는 이 물질의 밀도가 낮기 때문이다^[103].

COF-108 $[(\text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_6)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{B})_4]_3$ 의 경우 수소의 중량 저장용량은 20wt%로 계산되었으나, 이의 부피저장용량은 100bar, 77K에서 $50\text{g}/\ell$ 을 초과하지 못한다^[103,104].

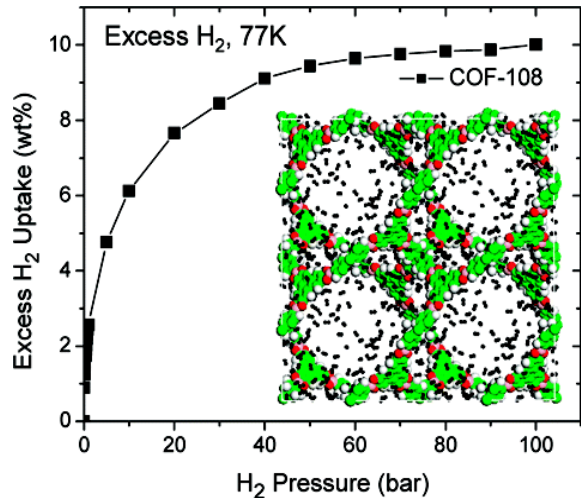


Fig. 15. COF-180의 구조와 압력에 따른 수소흡착용량^[103]

7. 수소저장용 MOF의 문제점과 미래전망

MOF 내 수소를 저장하는 연구가 처음 소개된 이후 이 분야가 빠르게 발전을 하고 있는데, 특히 지난 수 년 간 결합에너지와 저장용량을 증가시킬 수 있다는 연구결과들이 엄청나게 발표되고 있다. 큰 표면적, 금속 이온의 열려있는 배위 장소 및 강한 표면 쌍극자 모멘트 등의 화학적 특성들이 수소의 저장용량을 증가시킬 수 있다는 사실들이 입증되었으나, 미국 에너지부의 목표를 달성하기 위해서는 연구에 더 많은 진전이 이루어져야만 한다.

MOF는 77K, 100bar에서 탁월한 수소저장 특성을 나타낸다. 특히 Long 팀이 2007년에 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ 에 수소를 가역적이면서 신속하게 10.0wt% 및 $66\text{g}/\ell$ 까지 충전시킬 수 있었다는 점은 특기할 만하다^[92].

가벼운 물질을 이용해서 MOF-5와 구조적으로 대응되는 MOF를 합성하면 중량저장용량을 증가시킬 수 있는데, 예를 들면, $\text{Mg}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ 나 또는 유사한 기공 크기를 갖는 공유결합 유기물 골격 구조를 이용하면 저장용량을 증가시키는 것이 가능할 것으로 보인다.

기공 내 마주보는 벽의 거리가 10Å 이하인 골격 구조를 합성하면 부피저장용량을 증가시킬 수는 있지만, 불행히도 강한 표면 쌍극자 없이는 298K에서 수소저장용량을 증가시키는 것은 어려울 것이다.

금속의 배위결합 장소가 노출된 골격 구조를 만들면

표면에서 H₂의 친화력이 증가되어 298K에서 H₂의 저장용량을 높일 수 있다. Mn₃[(Mn₄Cl)₃(BTT)₈]₂에는 Mn²⁺ 배위 장소가 노출되어 있어서 298K에서 1.49wt% 및 12.1g/l 라는 기록적인 저장용량을 나타낸다^[17].

수소저장용량을 개선하기 위해서는 합성 분야에서 획기적인 발전이 이루어져야만 한다. MOF 내 가교 역할을 하는 리간드를 설계하고, 한 개 이상의 H₂ 분자와 결합할 수 있는 금속 사이트가 높은 밀도로 배치된 골격 구조를 합성하는 방법을 개발하는 것이 과제이다. 또한 금속이온의 전하밀도가 충분히 커서 H₂의 결합 엔탈피가 20kJ/mol 정도는 되어야 하고, Li⁺, Mg²⁺ 또는 Al³⁺ 등과 같은 가벼운 금속 이온들을 적극 활용해야만 DOE의 중량저장밀도 목표를 달성할 수 있을 것이다.

MOF 내 금속-리간드 간의 결합이 강해야만 구조의 붕괴를 막을 수 있고, 습기에도 안정성을 보일 것이다. 또한 수소저장 매체는 제조비가 저렴하고, 일관된 기능성을 보여야하고, 원료 물질들을 대량으로 얻을 수 있어야 할 뿐만 아니라, 폐기할 때 환경문제를 야기하지 않아야 한다.

8. 결론

인류는 지속가능사회를 향해 가는 과정에서 기존의 화석연료를 안정적 공급이 가능하고 저렴하며 친환경적인 에너지원으로 대체해야한다는 사실을 깨닫게 되었다.

지속가능 대체 에너지원으로는 풍력, 조력, 지열, 태양열, 수력 및 수소 에너지 등이 있다. 이 중에서 수소가 미래의 안정적인 에너지원으로 가장 유망한 물질로 주목을 받고 있지만, 실용화를 위해서는 수소생산과 관련된 기술적 문제 외에도 이를 안전하면서도 경제적으로 저장하는 기술을 개발해야 한다.

이 리뷰에서는 수소를 저장할 수 있는 고체상 물질들에 대한 최신 연구동향을 소개하였는데, 특히 탄소 기반 다공성 물질, 금속 수소화물 및 신물질인 금속-유기물 골격 내 수소저장과 관련된 최근의 기술 현황을 비교적 자세하게 소개하였다.

화학적 흡착이나 물리적 흡착을 기반으로 하는 고체상 수소저장물질들은 각각의 문제점들을 안고 있다.

수소화물, 질화물, 이미드와 같은 대부분의 화학적 흡착물질들은 고가일 뿐만 아니라, 수소의 흡·탈착

프로세스가 비가역적이고, 경우에 따라서는 수소를 방출시키기 위해서 높은 온도로 가열해야한다는 단점이 있다. 반면에 탄소 기반 다공성 물질이나, MOF 등과 같은 물리적 흡착에 의해서 수소를 저장하는 물질들은 수소저장용량이 낮다.

현재 과학자들 중에는 고체상 수소저장의 중요성에 의문을 제기하는 이들도 있지만, 공유결합 사이트를 기공 내에 노출시키거나, 금속 촉매에 의한 수소의 spillover 현상을 적극 개발하면 미국 DOE가 제시한 목표를 달성할 수 있을 것으로 보인다.

다양한 종류의 고체상 수소저장물질들 중에서 특히 MOF가 유망한 수소저장물질 후보로 보이지만, DOE 목표를 달성하기 위해서는 앞으로 물질의 안전 및 접근성을 개선하는 동시에 제조비용을 낮추는 노력과 함께, 저자용량을 증대시키는 수단을 적극 개발해야 한다.

고체상 수소화물들의 장·단점들은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 기존의 금속 수소화물은 부피저장용량이 크고 반응속도가 빠르며, 효율과 반응특성도 온 보드에 장차 하는데 유리한 반면, 중량저장밀도가 ~2% 대로 낮아서 지난 수 십 년간의 연구에도 불구하고 이를 개선할 수 있는 방법이 개발되지 못하고 있다.
- 대부분의 착 수소화물은 중량 및 부피저장밀도가 높고, 열역학적으로 가역반응이 가능한 반면, 수소의 흡·탈착 속도가 느리다는 단점이 있다.
- MOF와 같은 중량저장밀도가 높은 흡착물질들은 높은 반응속도로 온 보드에서 가역반응이 가능한 반면, 부피저장밀도가 낮고, 열역학적 특성도 나빠서 극저온 프로세스가 요구된다는 단점이 있다.
- 화학적 수소화물은 부피 및 중량저장밀도가 높지만, 흡·탈착 과정이 비가역적이고, 에너지 효율이 낮다는 단점이 있다. 빠른 반응속도와 높은 열효율을 갖는 몇 종류의 화학적 수소화물이 있지만, 많은 열을 발생하는 발열반응이기 때문에 열관리가 어렵다.

위에 열거한 각 물질들의 장·단점들이 확인된 만큼 연구의 우선순위가 당연히 이 문제들을 해결하는데 초점을 맞추어져야 할 것이다. 예를 들면, 이론 과학자들은 착 수소화물의 반응속도를 지연시키는 근본적인 현상을 예측함으로써 화학자들은 이를 바탕으로

적절한 촉매를 설계할 수 있을 것이다.

흡착제의 경우 수소저장 밀도를 높이기 위한 수단으로 MOF 내에 열려있는 금속 사이트를 배치하거나, spillover에 의한 저장용량을 증가시키는 연구를 지속적으로 진행시켜야만 한다.

고체상 수소저장 기술은 지난 10여 년 간 많은 발전을 하면서 새로운 물질들이 계속 발견되고 있다. 그러나 이러한 노력에도 불구하고 아직 저장물질에 요구되는 모든 조건들을 충족시키는 물질이 등장하지 않고 있다. 이러한 물질을 발견하는 것이 대단히 어려운 과제이겠지만, 바로 그러한 이유 때문에 바로 지금이 이 분야에 종사하는 과학자들에게는 큰 기회가 되고 있다는 것도 사실이다.

References

- [1] Schlapbach, I. and A. Züttel, *Nature*, 414, 353, 2001.
- [2] A. Züttel, *Mater. Today*, 6, 24, 2003.
- [3] Satyapal, S., et al., *Catal. Today*, 120, 246, 2007.
- [4] Summary of Old(2003) and New(2009) DOE Hydrogen Storage Targets, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage.pdf.
- [5] Yang, J., et al., *Chem. Soc. Rev.*, 39, 656, 2010.
- [6] Reilly, J. J. and Skeith, S. L., *Inorg. Chem.* 7, 2254, 1968.
- [7] Vajo, J. J. and Skeith, S. L., *J. Phys. Chem. B*, 109, 3719, 2005.
- [8] Wagemans, R. W. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 16675, 2005.
- [9] Hohenberg, P. and Kohn, W., *Phys. Rev.* 136, B864, 1964.
- [10] Wolverton, C. et al., *J. Phys., Condens. Matter.*, 20, 064228, 2008.
- [11] Siegel, D. J. et al., *Phys. Rev. B : Condes. Matter Mater. Phys.*, 76, 134102, 2007.
- [12] Sun, Q. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 9741, 2006.
- [13] Akbarzadeh, A. R. et al., *Adv. Mater.*, 19, 3233, 2007.
- [14] Gutowska, A. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3578, 2005.
- [15] Aardahl, C., 'Product Seeding', http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review08/stp_3_aardahl.pdf
- [16] Sudik, A. J. et al., *J. Phys. Chem. C*, 111, 6568, 2007.
- [17] Yang, J. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 882, 2008.
- [18] Li, L. J. and Yang, R. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 8136, 2006.
- [19] Dillon, A. C. et al., *Nature*, 386, 377, 1997.
- [20] Chambers, A. et al., *J. Phys. Chem. B.*, 102(22), 4253, 1998.
- [21] Yürüm, Y. et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 3784, 2009.
- [22] Lim, K. L., et al., *Chem. Eng. Technol.*, 33, 213, 2010.
- [23] Schimmel, H. G. et al., *Mater. Sci.*, B, 108, 124, 2004.
- [24] Zubizarreta, L. and Arenillas, A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 4337, 2008.
- [25] Kayiran, S. B. et al., *J Phys Chem B*, 108, 15211, 2004.
- [26] Shao, H.Y., et al., *Nanotechnology* 15, 269, 2004.
- [27] Gupta, B. K., et al., *J. Alloys Compd.* 381, 301, 2004.
- [28] Dentzer, T.-M. N., et al., *Carbon*, 42, 2744, 2004.
- [29] Yildirim, T. and Ciraci, S., *Phys. Rev. Lett.* 94, 175501, 2005.
- [30] Lee, J. W., et al., *Appl. Phys. Lett.* 88, 143126, 2006.
- [31] Zhao, X.B., et al., *Phys. Chem. B*, 109, 8880, 2005.
- [32] Zhao, X.B., et al., *Phys. Chem. B*, 110, 9947, 2006.
- [33] Phan, N. H. et al., *Carbon*, 44, 2569, 2006.
- [34] Hynek, S. et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 22, 601, 1997.
- [35] Jin, H. et al., *Catal. Today*, 120, 399, 2007.
- [36] Sharon, M. et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 4238, 2007.
- [37] Jordá-Beneyto, M. et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 112, 235, 2008.
- [38] Shindo, K. et al., *J. Aoolys Compd.*, 359, 267, 2003.
- [39] Takagi, H. et al., *Chem. Lett.*, 33, 1220, 2004.
- [40] Liu, C., et al., *Science*, 286, 1127, 1999.

- [41] Ye. Y., et al., *Appl. Phys. Lett.* 74, 2307, 1999.
- [42] Hydrogen Production and Storage : R&D Priorities and Gaps, International Energy Agency, Paris 2006, <http://www.iaea.org/Textbase/papers/2006/hydrogen.pdf>
- [43] Hou, P. X., et al., *Carbon*, 41, 2471, 2003.
- [44] Tibbetts, G. G., et al., *Carbon*, 39, 2291, 2001.
- [45] Ye, X., et al., *Carbon*, 45, 315, 2007.
- [46] Bhatia, S. K., and Myers, A. L., *Langmuir*, 22, 1688, 2006.
- [47] Browning, D. J. et al., *Nano Lett.*, 2(3), 201, 2002.
- [48] Kim, B. J. and Park, S. J., *J. Colloid Interface Sci.* 315(2), 791, 2007.
- [49] Kim, B. J., et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 4112, 2008.
- [50] Gupta, B. K. and Srivastava, O. N., *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 2975, 2008.
- [51] T. Heine, et al., *SPIE*, 2007, <http://spie.org/x13545.xml?ArticleID=x13545>
- [52] Elias, D. C. et al., *Science*, 323, 610, 2009.
- [53] Graetz, J., *Chem. Soc. Rev.*, 38, 73, 2009.
- [54] Sandroock, G., *J. Alloys Compd.*, 293, 877, 1999.
- [55] Srinivasan, S. S. et al., *J. Alloys Compd.*, 377, 283, 2004.
- [56] Chaudhuri, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 11404, 2006.
- [57] Orimo, S. et al., *Chem. Rev.*, 107, 4111, 2007.
- [58] Matsunaga, T. et al., *Renewable Energy*, 33, 193, 2008.
- [59] Rönnebro E. and Majzoub, E. H., *J. Phys. Chem. B*, 111, 12045, 2007.
- [60] Nakamori, Y. et al., *Mater. Trans.*, 47, 1898, 2006.
- [61] Chen, P. et al., *Nature*, 420, 303, 2002.
- [62] Luo W. and Sickafoose, S., *J. Alloys Compd.*, 407, 274, 2006.
- [63] Graetz, J. et al., *Phys. Rev. B*, 71, 184115, 2005.
- [64] Ronnebro E. et al., *J. Phys. Chem. B*, 110, 25686, 2006.
- [65] Brinks, H. W. et al., *J. Phys. Chem. C*, 112, 5658, 2008.
- [66] Bogdanovic, B. et al., *Alloys Compd.*, 302, 36, 2000.
- [67] Chater, P. A. et al., *Chem. Commun.*, 2439, 2006.
- [68] Vajo, J. J. et al., *J. Phys. Chem. B*, 108, 13977, 2004.
- [69] Vajo J. J. and Olson, G. L., *Scr. Mater.*, 56, 829, 2007.
- [70] Alapati, S. V. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 1438, 2007.
- [71] Matus, M. H. et al., *J. Phys. Chem. A*, 111, 4411, 2007.
- [72] Stephens, F. H. et al., *Dalton Trans.*, 2613, 2007.
- [73] Langmi H. W. and McGrady, G. S., *Coord. Chem. Rev.*, 251, 925, 2007.
- [74] Sandroock, G. et al., *Appl. Phys. A*, 80, 687, 2005.
- [75] Graetz, J. et al., *J. Alloys Compd.*, 446, 271, 2007.
- [76] Graetz J. and Reilly, J. J., *J. Alloys Compd.*, 424, 262, 2006.
- [77] Graetz J. and Reilly, J. J., *J. Phys. Chem. B*, 109, 22181, 2005.
- [78] Konovalov, A. K. and Bulychev, B. M., *Inorg. Chem.*, 34, 172, 1995.
- [79] Graetz, J. et al., *Phys. Rev. B*, 74, 214114, 2006.
- [80] Zidan, R. et al., *Chem. Commun.*, 3717, 2009.
- [81] Lochan, R. C. and Head-Gordon, M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 1357, 2006.
- [82] Düren, T. and Snurr, R. Q., *J. Phys. Chem. B*, 108, 15703, 2004.
- [83] Dincă, M. et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 1419, 2007.
- [84] Dincă, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 11172, 2007.
- [85] Zhou, W. et al., *J. Phys. Chem. C*, 111, 16131, 2007.
- [86] Zhai, Q.-G., et al., *Cryst. Growth Des.*, 7, 2332, 2007.
- [87] Choi, H. J., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 7848, 2008.
- [88] Rosi, N. L. et al., *Science*, 300, 1127, 2003.
- [89] Rowsell, J. L. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 5666, 2004.
- [90] Panella, B. et al., *Adv. Funct. Mater.*, 16, 520, 2006.
- [91] Murray, L. J. et al., *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1294, 2009.
- [92] Kaye, S. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 14176, 2007.

- [93] Wong-Foy, A. G. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 3494, 2006.
- [94] Furukawa, H. et al., *J. Mater. Chem.*, 17, 3197, 2007.
- [95] Dincă, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 16876, 2006.
- [96] Chen, B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 6411, 2008.
- [97] Bordiga, S. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 2676, 2007.
- [98] Latroche, M. et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 8227, 2006.
- [99] Lin, X. et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 7358, 2006.
- [100] Dincă, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 8904, 2006.
- [101] Nouar, F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 1833, 2008.
- [102] Kaye, S. S. and Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 6506, 2005.
- [103] Han, S. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 11580, 2008.
- [104] Klontzas, E. et al., *J. Phys. Chem. C*, 112, 9095, 2008.