

나노세공체 흡착제에 의한 수소 흡착 및 저장

정성화[†] · 장종산[†]

한국화학연구원 그린화학축매연구센터
(2007년 1월 10일 접수)

Adsorption and Storage of Hydrogen by Nanoporous Adsorbents

Sung Hwa Jung[†] and Jong-San Chang[†]

Green Chemistry & Catalysis Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Daejeon 305-600, Korea
(Received January 10, 2007)

21세기의 새로운 청정 에너지원으로 각광받고 있는 수소의 성공적인 활용을 위해 높은 저장 용량을 갖는 수소 저장체와 효과적인 수소 저장기술의 개발이 필요하다. 본 총설에서는 다양한 수소 저장 방법에 대해 간략히 요약하고 그 가운데 나노세공체를 이용한 저온 물리흡착에 의한 수소 저장기술의 현황에 대해 살펴보았다. 기존에 알려져 있는 고압의 압축 저장기술과 상온 고압의 수소저장 물질의 개발 이외에도 최근에는 높은 표면적과 큰 세공 부피를 갖는 나노세공체를 이용한 저온 물리흡착 방식이 개발 가능한 수소의 저장 기술의 하나로 활발히 연구되고 있다. 본 총설에서는 높은 수소 저장 용량을 위해 필요한 나노세공체의 특성을 요약하였으며 높은 표면적 및 미세 세공부피, 작은 세공 크기, 큰 정전기장 및 불포화 배위자리가 필요함을 알 수 있었다. 최근까지 보고된 나노세공체 흡착제에 의한 수소 저장 능력을 정리하였는데 현재까지 보고된 최고의 결과로는 액체 질소 온도(-196 °C)의 약 80 기압에서 약 7.5 wt%의 수소를 저장할 수 있다고 알려져 있다. 향후 지속적이고 새로운 나노세공체의 설계, 합성, 제조 및 수식에 대한 노력을 통해 수소에너지 저장에 활용될 수 있는 효과적인 수소 저장체 개발을 기대한다.

Efficient and inexpensive hydrogen storage is an essential prerequisite for the utilization of hydrogen, one of the new and clean energy sources for 21st century. In this review, several storage techniques are briefly reviewed and compared. Especially, adsorption/storage via physisorption at low temperature, by using nanoporous adsorbents, is reviewed and evaluated for further developments. The adsorption over a porous material at low temperature is currently investigated deeply to fulfill the storage target. In this review, several characteristics needed for the high hydrogen adsorption capacity are introduced. It may be summarized that following characteristics are necessary for high storage capacity over porous materials: i) high surface area and micropore volume, ii) narrow pore size, iii) strong electrostatic field, and iv) coordinatively unsaturated sites, etc. Moreover, typical results demonstrating high storage capacity over nanoporous materials are summarized. Storage capacity up to 7.5 wt% at liquid nitrogen temperature and 80 atm is reported. Competitive adsorbents that are suitable for hydrogen storage may be developed via intensive and continuous studies on design, synthesis, manufacturing and modification of nanoporous materials.

Keywords: hydrogen, storage, adsorption, nanoporous material

1. 서 론[1]

우리 인류는 화석연료의 과다한 사용과 산업화로 인해 환경오염 및 지구 온난화 등의 문제에 직면하게 되었으며 미래의 예상된 화석연료의 고갈에 대처하기 위해 대체 에너지의 개발이 절실한 실정이다. 이러한 관점에서 수소는 매우 풍부한 물로부터 얻을 수 있고 사용한 후 다시 물로 순환시킬 수 있을 뿐만 아니라 이용할 때 환경 오염이 없으므로 무한한 청정 에너지로 생각할 수 있다[2-7]. 비록 수소는 지구 상에서 가장 풍부한 원소이지만 대부분 물로써 존재하고 일부는 탄화수소 상태로 존재하며 연소 또는 연료전지를 통해 에너지로 손쉬운 활용이 가능한 분자 수소(H₂)로는 단지 1% 이내만 존재한다. 따라서 분

자 수소 형태의 저렴하고 청정한 수소 에너지 제조기술이 현재까지 수소 에너지 활용에 큰 걸림돌이 되고 있다.

또한 수소는 중량당 화학에너지가 다른 화학 연료에 비해 최소 3배 이상이므로(수소: 142 MJ/kg, 액체 탄화수소: 47 MJ/kg) 일단 분자 상태로 얻어지면 수소는 매우 깨끗한 합성 연료로 생각될 수 있다[2-5]. 수소는 산업용의 기초 소재로부터 일반 연료, 수소자동차, 수소비행기, 연료 전지 등 현재의 에너지 시스템에 사용되는 거의 모든 분야에 적용될 수 있다.

수소의 활용을 위해서는 제조, 저장, 수송 및 이용 기술의 개발이 필요하며[2-5] 어느 하나의 기술도 간과할 수 없다. 특히, 수소는 상온, 상압에서 매우 가벼우므로 휘발유와 같은 수준의 에너지를 얻기 위해 휘발유의 약 3000배의 부피를 필요로 한다[7]. 즉, 약 400 km의 거리

[†] 주 저자 (e-mail: sung@kriect.re.kr, jschang@kriect.re.kr)

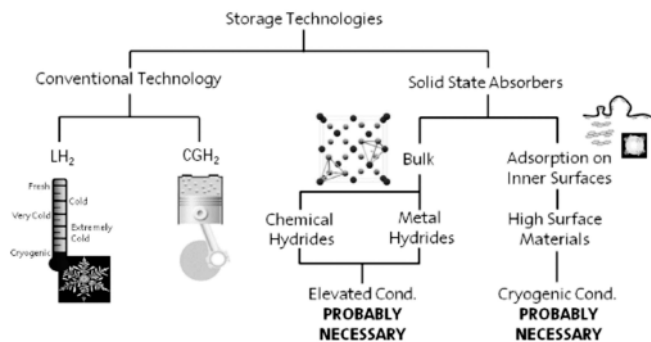


Figure 1. Various hydrogen storage technologies[10].

를 차를 이용하여 이동하려면 24 kg의 석유가 필요한데 수소의 경우 수소 내연기관 및 연료 전지를 이용한 전기 자동차의 경우에는 각각 약 8 kg 및 4 kg의 수소이면 충분하다. 그러나 4 kg의 수소를 저장하기 위해서는 기체 상태의 경우 부피가 45 NM^3 (직경 5 m의 구에 해당)에 이르므로 실용성과는 거리가 멀다[2].

또한 수소는 폭발의 위험이 항상 있으므로 수소를 새로운 에너지 원으로 활용하기 위해서는 안전하고 효과적인 저장과 수송 등의 기술은 반드시 해결하여야 할 문제이다[2-5]. 본 총설에서는 수소 저장 및 흡착 기술 현황에 대하여 조사하고 정리하였으며, 특히 나노세공체를 이용한 수소의 흡착 및 저장 기술의 현황과 향후 개발 방향에 대해 정리하였다. 활성탄과 탄소나노튜브(CNT) 등의 탄소를 흡착제로 활용한 연구도 많이 보고되었으나 일부 연관된 경우를 제외하고 본 총설에서는 자세히 다루지 않았기 때문에 필요한 경우에는 이전에 보고된 관련 총설을 참고할 수 있을 것이다[8,9].

2. 수소 저장 기술의 개요

수소 저장은 다양한 방법으로 이루어 질 수 있고 현재 여러 저장 물질 및 저장 기술들이 계속 개발연구되고 있다. 성공적인 수소 저장을 위해서는 저장물질은 안정하고 가벼우며 저렴한 것은 물론이고 용량이 커야 하며 빨리 저장 및 이용을 할 수 있어야 하고 여러 번의 저장/이용을 거처도 변하지 않아야 한다[2-5,7]. Figure 1에 대표적인 수소 저장 기술 5가지가 나열 되어 있으며 각각의 특징을 간단히 설명하면 다음과 같다[2-5].

1) 액화 수소 저장 방식: 수소는 임계 온도가 $-241\text{ }^\circ\text{C}$ 이므로 아무리 압축해도 매우 낮은 온도로 냉각하지 않으면 액체로 될 수 없을 뿐만 아니라 비점이 $-253\text{ }^\circ\text{C}$ 이므로 이 온도 이하로 냉각하여야 액체로 유지될 수 있다. 냉각에는 수소 에너지의 대략 30%[7]에 해당하는 에너지가 소요되므로 액체로 저장하는 것은 에너지 효율이 낮고 저온을 유지하기 위해 특수한 재료와 단열이 필요하고 취급이 어렵다. 또한 상온에서는 계속된 증발로 수소의 손실이 발생하는 단점이 있다.

2) 흡착식 저장 방식: 수소의 흡착-탈착 반응은 보통 가역적이므로 수소의 빠른 저장과 이용이 가능하나 흡착을 위해 보통 저온이 필요하고 현재 만족할 만한 저장 용량을 보이는 흡착제가 알려져 있지 않다. 흡착에 의한 저장에 대해서는 4장에서 설명할 것이다.

3) 기체 압축 저장 방식: 현재 사용되고 있는 가장 일반적인 저장 방법이며 고압 실린더를 사용하는 것이다. 현재 대부분의 나라에서는 300 기압 정도의 압력에 견디는 철제 실린더가 일반적으로 사용되며 보통 200 기압까지의 수소를 채워 사용한다[2]. 최근에는 비금속을 사용한 저장 탱크가 개발되고 있으며 국내에서도 350 기압의 충전으로

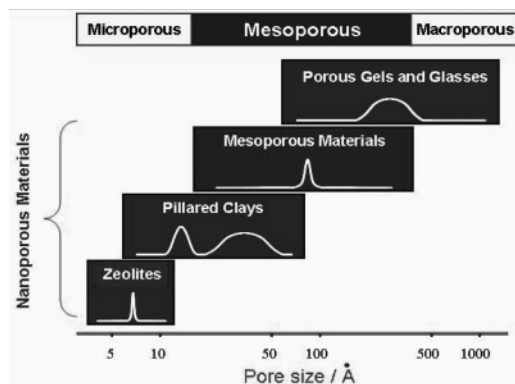


Figure 2. Classification of porous materials and nanoporous materials[12].

160 km까지 주행이 가능한 나노복합소재로 이루어진 초경량 저장 탱크가 개발 되었다[11]. 압력 용기에 의한 저장의 공업적인 목표는 700 기압에서 6 wt%의 중량 저장 밀도와 30 kg/m^3 의 부피 저장 밀도를 갖는 것이나 안전의 문제가 항상 존재하므로 인구 밀집 지역에서의 사용이 어렵고 안전성이 검증되어야 한다. 또한, 사용 시 압력 차이가 워낙 크므로 부차적인 압력 제어 장치가 필요하다.

4) 수소화물 형태의 저장 방식: 많은 금속과 합금은 다량의 수소를 흡수하여 금속 수소화물(metal hydrides)을 생성할 수 있다. 이러한 과정에서 발열이 일어나면서 수소가 금속에 저장되고, 생성된 금속 수소화물을 가열하면 분해되면서 수소를 방출한다. 수소 저장 금속은 높은 저장용량을 나타내는 장점이 있지만 수소의 반복된 흡수 및 방출로 인해 미분화가 발생하는 문제점, 저장금속 자체의 무게가 저장 시스템 전체의 무게를 높이는 문제점, 저장과 방출의 늦은 속도로 인해 일반적으로 수소 방출에 고온이 필요하다는 문제점 등이 이 기술을 적용하는데 걸림돌이 되고 있다. 대표적인 금속으로는 Mg, Ca, Ti, Zr, Pd, $\text{ZrMn}_2\text{Ni}_{0.6}$, LaNi₅, ZrV_2 , FeTi, Mg₂Cu, Mg₂Ni, TiV₂, MgAl, Li, B, Na, Al 등이 있으며 수소는 금속 격자 사이의 위치에 저장될 수도 있고 이온성 화합물 혹은 공유성 화합물을 만들 수도 있다.

5) 화합물을 이용한 저장 방식: 시클로헥산은 벤젠으로 변할 때 6개의 수소 원자를 방출하며 이는 7.1 wt%의 수소에 해당한다. 즉, 시클로헥산과 벤젠이 가역적으로 용이하게 변환될 수 있다면 시클로헥산을 수소의 저장/이용에 활용할 수 있을 것이다. 물도 가장 흔할 뿐만 아니라 11.1 wt%의 수소를 함유하고 있으므로 수소로 용이하게 분해할 수만 있다면 가장 좋은 수소 전달체로 이용할 수 있다. 그러나 현재 화합물을 수소로 이용하기 위해서는 여러 문제가 있다. 물 분해의 경우 너무 높은 에너지 혹은 온도가 필요하고 화합물의 전환도 실생활에 사용되기에는 공정 조건, 촉매, 환경 등 많은 문제가 있다.

3. 나노세공체 개요

Figure 2에 세공을 갖는 물질의 개략적인 분류가 정리되어 있다. IUPAC 분류에 따르면 미세 세공체, 메조 세공체 및 거대 세공체의 세공 크기는 각각 2 nm 미만, 2~50 nm 및 50 nm 초과한 물질을 의미한다[12]. 나노세공체는 나노 미터 크기의 세공을 갖는 물질을 말하며 미세 세공체와 메조 세공체가 포함된다. 대표적인 나노세공체로는 제올라이트[13]와 알루미늄포스페이트 분자체[14] 및 메조 실리카[15] 등이 있다.

이러한 나노세공체는 매우 잘 정의된 크기의 세공은 물론 매우 높

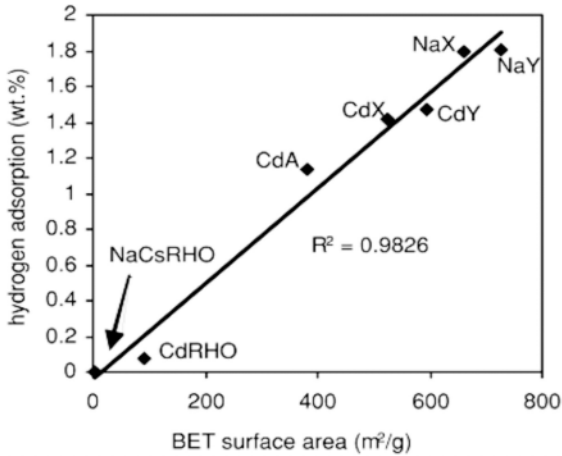


Figure 3. Correlation between hydrogen adsorption at -196 °C and BET surface area for a series of zeolite materials. The correlation coefficient is also indicated[26].

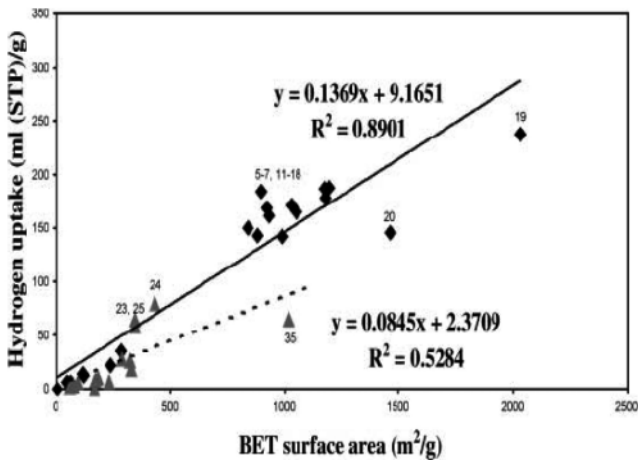


Figure 4. Hydrogen adsorption versus BET surface area at -196 °C and 1 bar for carbon (diamond), silica and alumina (triangle)[27].

은 표면적과 세공 부피를 가진다. 또한 전통적인 나노세공체는 보통 무기물로 이루어지므로 열 및 화학 안정성이 우수하여 많은 용도를 가지고 있다[13-16]. 최근에는 배위고분자 화합물(coordination polymer 혹은 MOF (metal-organic frameworks))을 포함한 유기물과 무기물로 이루어진 하이브리드 무기-유기 골격물질(hybrid inorganic-organic frameworks; HIOF)이라 불리는 새로운 나노세공체 물질이 활발히 연구되고 있다. 이 물질들은 설계 가능한 구조, 용이한 합성 및 리간드의 손쉬운 수식 및 변형 등으로 인해 다양한 응용 가능성이 기대되고 있다[19-22].

이러한 나노세공체는 촉매, 촉매 담체, 흡착제 및 세제 빌더 등의 전통적인 응용은 물론 최근에는 잘 정의된 세공을 활용한 새로운 응용 분야가 활발히 연구되고 있다[16]. 대표적인 예로는 나노 물질의 전달체(carrier)[23], 마이크로 레이저의 게스트[24], 멤브레인[25] 등이다.

제올라이트, 알루미늄오포스페이트 분자체, 메조 세공물질 및 HIOF 물질은 매우 넓은 표면적과 세공부피를 가지므로 수소 저장 물질로 이용될 가능성이 있으며 다수의 연구가 알려져 있다. 특히 HIOF는 비록 열적인 안정성은 높지 않으나 기존의 나노세공체에 비해 더욱 높은 표면적과 세공 부피로 인해 수소 저장물질로 응용될 가능성이 있

Table 1. Sorption Data for Metal-Organic Frameworks Measured Gravimetrically at -196 °C

Material	N ₂ (mg/g)	A _{surf} ^a (m ² /g)	H ₂ ^b (mg/g)	H ₂ per f.u. ^b
IRMOF-1	965	3362	13.2	5.0
IRMOF-8	421	1466	15.0	6.9
IRMOF-11	548	1911	16.2	9.3
IRMOF-18	431	1501	8.9	4.2
MOF-177	1300	4526	12.5	7.1

^aCalculated assuming a monolayer coverage of close-packed nitrogen with a cross-sectional area of 16.2 Å²/molecule.

^bAt 1 atm, f.u. (Zn₄OLx formula unit).

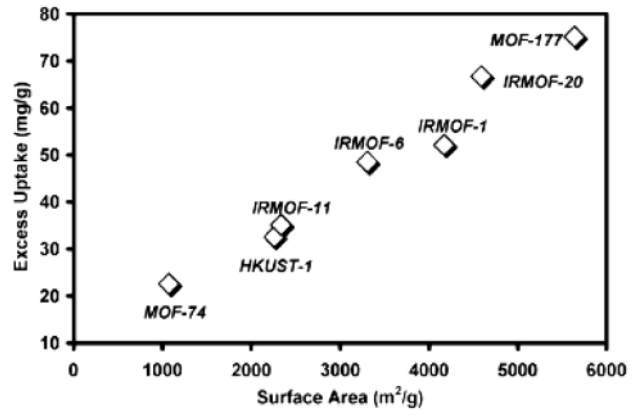


Figure 5. Saturation H₂ uptake plotted against Langmuir surface area[29].

고 많은 연구자가 HIOF 합성 후 수소 저장 능력을 평가하고 있다.

4. 나노세공체를 이용한 수소 저장

4.1. 표면적 및 세공부피의 영향

나노세공체를 이용한 수소 저장은 많은 경우 물리흡착으로 일어나며[7] 보통 표면적과 세공 부피가 클수록 저장 용량이 증가하리라고 생각할 수 있다. 실제로도 많은 경우, 특히 유사한 세공 구조를 갖는 나노세공체의 경우 수소 저장 용량은 표면적에 일차적으로 의존한다.

Figure 3에서 보는 바와 같이 다양한 제올라이트에서 수소의 흡착 용량(측정 온도: -196 °C)은 BET 표면적과 매우 좋은 상관관계를 보임을 알 수 있다[26]. 그러나 Figure 4에 예시한 바와 같이 다양한 탄소, 실리카 및 알루미늄에서는 상관성이 좋지 못하였고[27] Table 1에 나타난 바와 같이 HIOF류의 경우에는 연관성이 거의 없었다[28]. 그러나 최근 80 기압의 고압에서는 HIOF 표면적과 수소 흡착량의 상관관계가 우수함을 알 수 있었고(Figure 5) 압력에 따라 표면적에의 의존성이 다른 것은 저압에서는 어떤 선택적인 흡착 자리가 있었기 때문으로 생각되었다[29]. 즉, 세공이 작은 MOF-74, HKUST-1에서는 노출된 금속 자리 또는 불포화 배위 자리(coordinationally unsaturated sites, CUS)가 수소 흡착에 중요하고 IRMOF-11에서는 수축된(constricted) 세공 구조가 저압에서의 높은 흡착량을 유도한 것으로 해석되었다[29]. 메조 탄소의 경우에도 전반적으로 표면적과 흡착량은 선형성을 보인다고 알려져 있다(Figure 6). 그러나 세공체의 특성은 표면적 외에 매우 다양한 물질(세공 부피, 세공 크기, 세공 모양,

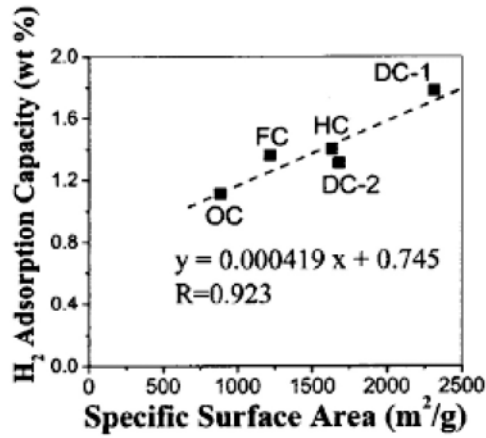


Figure 6. The correlation of the hydrogen adsorption capacity and the specific surface area of mesoporous carbon materials at -196 °C and 0.11 MPa[30].

정전기장 등)에 의존하므로 수소 흡착량을 세공체의 표면적으로만 설명하는 것은 매우 위험한 것으로 생각된다. 특히 큰 흡착량을 위해 필요한 물성은 흡착 압력에 따라 매우 크게 변하는 것으로 보고된 바 있고(총설 후반부에 설명) 표면적보다는 미세 세공 부피가 더 중요하다는 연구가 최근에 다수 알려진 바 있다.

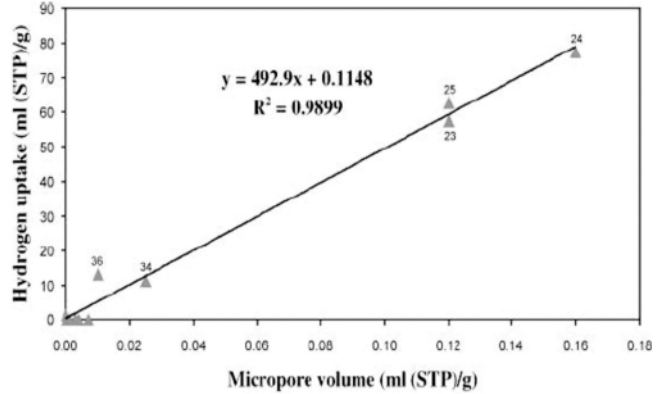


Figure 7. Hydrogen adsorption versus micropore volume at -196 °C and 1 bar for silica and alumina[27].

흡착 시 수소가 세공체의 표면에 쌓인다는 생각 대신에 세공 부피를 채운다고 가정하고 특히 세공의 크기가 너무 커서 수소와의 인력이 지나치게 적은 경우가 아니라면 세공 부피가 흡착에 큰 영향을 미칠 것으로 생각할 수 있다. 실제적으로 같은 실험 결과를 미세 세공 부피와 연관된 그래프로 그려서 설명할 경우 표면적으로 설명하는 것보다 더 나은 선형성을 보였다. 미세 세공부피로 표현한 Figure 7은 표면적으로 설명한 Figure 4와 비교할 때보다 좋은 상관성을 보였다

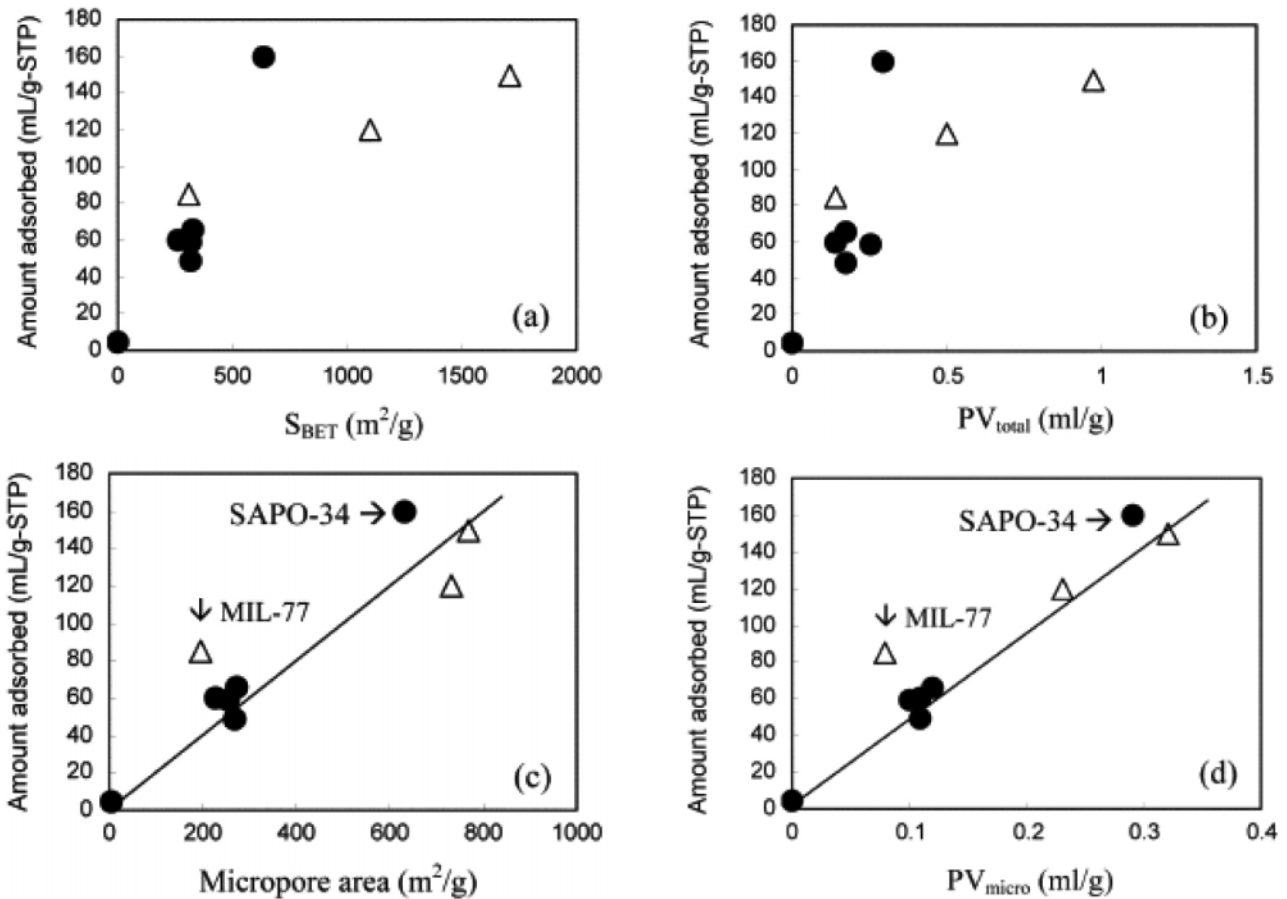


Figure 8. Dependences of hydrogen adsorption capacities on the (a) BET surface area, (b) total pore volume, (c) micropore surface area and (d) micropore volume of the AlPOs and MOFs. The filled circles and empty triangles represent AlPOs and MOFs, respectively[31].

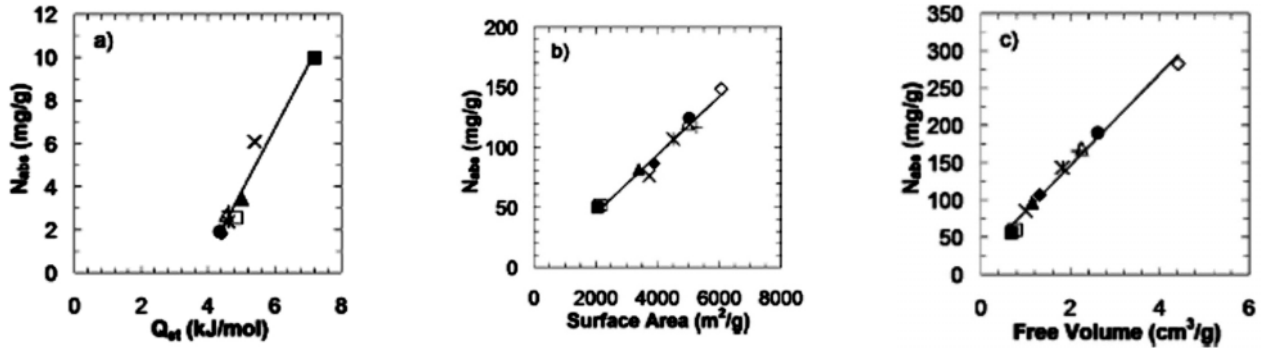


Figure 9. (a) Amount adsorbed hydrogen at 0.1 bar vs. isosteric heat of adsorption. (b) Amount adsorbed hydrogen at 30 bar vs. accessible surface area. (c) Amount adsorbed hydrogen at 120 bar vs. free volume[32].

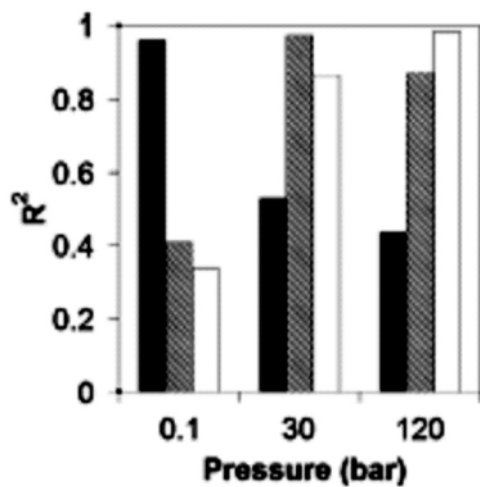


Figure 10. Coefficient of multiple determination (R^2) for correlation of amount adsorbed hydrogen with: solid bar, heat of adsorption; hatched bar, surface area; and open bar, free volume[32].

[27]. 알루미늄오포스페이트와 HIOF류에서도 표면적이나 총 세공부피 보다는 미세 세공부피가 중요함이 최근에 보고된 바 있다(Figure 8). 최근에 Rowsell과 Yaghi 등도 높은 흡착량을 얻기 위해 필요한 조건으로는 다공성은 크고 세공크기는 적당해야 한다고 하였다[6]. Frost와 Snurr 등이 수행한 grand canonical Monte Carlo 계산에 의하면 흡착 압력이 각각 낮은 압력(0.1 기압), 중간 압력(30 기압) 및 높은 압력(120 기압)일 때 각각 흡착열, 표면적 및 세공 부피가 중요하다고 하였다(Figure 9, 10). 세공 부피 혹은 표면적이 매우 큰 MOF-177이나 MIL-101 같은 나노 세공 물질을 이용하여 고압의 흡착에서 6~7% 이상의 수소 흡착량을 얻은 결과가 보고되기도 하였다[29, 33, 34].

세공체를 이용한 수소 흡착 및 저장에서는 세공 부피나 표면적 등 어느 하나의 변수로 모든 세공체에서의 수소 흡착량을 설명할 수는 없으며 다양한 변수를 고려해야 한다.

4.2. 세공크기의 영향

Rowsell과 Yaghi는 높은 흡착량을 얻기 위해서는 세공크기가 적당해야 하며 이상적으로는 세공 크기와 흡착 분자의 크기가 같으면 반데르발스 힘이 최대화 될 수 있다고 하였다[6]. 따라서, 많은 HIOF류는 너무 큰 세공을 가지고 있다고 보이며 작은 세공 크기가 필요하다고 하였다.

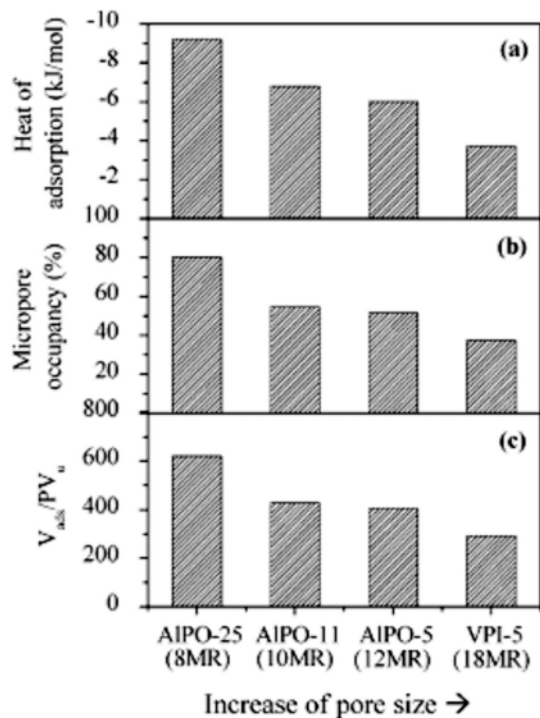


Figure 11. Effects of pore size of various AIPOs on (a) isosteric heat of adsorption, (b) micropore occupancy, and (c) relative adsorption capacity[35].

Jhung과 Chang 등은 1차원의 파이프형 세공을 갖는 다양한 세공 크기의 알루미늄오포스페이트 세공체를 이용하여 세공 크기가 수소 흡착에 미치는 영향을 발표하였다(Figure 11). 세공 크기가 작아질수록 흡착열의 절대치, 미세 세공을 채우는 정도 및 단위 세공 당의 수소 흡착량이 증가함을 확인하였다. 또한, 작은 세공의 경우 세공을 통한 흡착속도는 감소하였고 저압에서도 동일한 상대 흡착량을 달성할 수 있었다[35].

Ansón 등은 나노 구조의 탄소에서 다공성, 표면적 및 표면 에너지가 수소 흡착에 미치는 효과에 대해 연구했으며 탄소를 여러 처리로 세공의 크기를 증가시킨 경우에는 온도가 낮거나 압력이 높아야 표면적에 따라 예측된 정도의 수소 흡착이 가능함을 밝힌 바 있다(Figure 12).

Pan과 Li 등은 매우 세공 크기가 작고 세공 부피가 작은 HIOF를

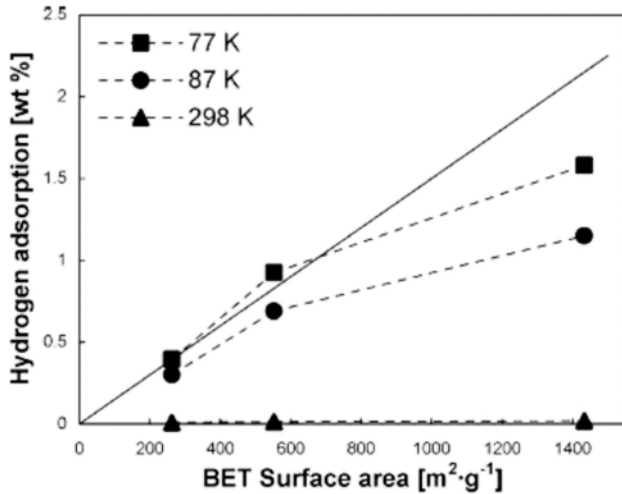


Figure 12. Comparison between the BET surface area and the hydrogen adsorption at -196, -186, and 25 °C and nearly atmospheric pressure for the raw (262 m² g⁻¹), air-treated (552 m² g⁻¹), and KOH treated (1433 m² g⁻¹) samples. The solid line represents an empirical relation obtained from electrochemical adsorption of hydrogen on many carbon samples[36].

이용하여 수소 흡착 실험을 했으며 세공 부피가 유일하게 중요한 기준은 아니라고 하였다. 높은 흡착량을 얻기 위해서는 가능한 세공 부피는 클 필요가 있고 세공 크기는 적당해야(세공 크기가 흡착하는 물질의 크기와 맞는 정도)한다고 했는데 수소의 분자 크기를 고려하면 매우 작은 세공이 유리하다고 할 수 있겠다[37].

Dincă와 Long은 Mg₃(NDC)₃의 조성을 갖는 HIOF를 이용하여 수소 흡착 실험을 했는데 낮은 표면적에도 불구하고 상당한 흡착량을 얻을 수 있었고 흡착열도 매우 높았다. Mg₃(NDC)₃의 BET 표면적은 190 m²/g, 수소 흡착량은 0.46%, 수소 흡착열은 7.0~9.5 kJ/mol이었다. 이는 세공의 크기가 대략 0.35 nm로 매우 작은 것 때문으로 풀이되었다[38].

세공의 크기가 지나치게 작아지면 흡탈착의 히스테리시스(hysteresis)가 관측되기도 한다. Figure 13에서 보면 활성탄의 경우에는 히스테리시스가 전혀 관측되지 않으나 Figure 13A의 HIOF에서는 큰 hysteresis가 관측되었고 Figure 13B에 나타난 바와 같이 이는 매우 작은 세공 크기 때문이라고 하였다[39].

Chun과 Kim 등은 다양한 골격 연결 리간드(linker)와 골격 기둥 리간드(pillar)를 이용하여 동종 구조(isomorphous structure)의 다양한 HIOF를 합성하였고 수소 흡착실험을 하였다. 이들의 연구에서는 유기 리간드의 화학적 성질은 수소 흡착에 있어서 거의 중요하지 않고 유기 리간드에 방향족이나 불소 같은 성분이 있어도 흡착에는 큰 영향이 없다고 하였다. 반면, 나노 채널의 모양과 크기가 중요하다고 하였다. 흡착 압력에 따른 상대적인 흡착량의 차이가 있었는데 벤젠 고리에 4개의 메틸기가 추가되어 세공 크기가 감소된 경우가 저압에서 흡착이 용이하였으며 반면 벤젠 고리에 아무런 작용기가 없는 경우에는 저압에서의 상대적인 흡착량이 낮았는데[40] 이러한 결과도 세공 크기가 각각 작고 크기 때문에 일어난 현상에 기인한 것으로 보인다.

HIOF의 경우 세공 크기는 세공구조의 interpenetration으로 감소시킬 수 있으며 interpenetration으로 인해 수소와 HIOF 골격간의 상호작용이 증가하여 수소 흡착에 유리할 수 있다. Kesanli와 Lin은 사중으로 interpenetration이 일어난 HIOF에서의 수소 흡착을 연구하였으

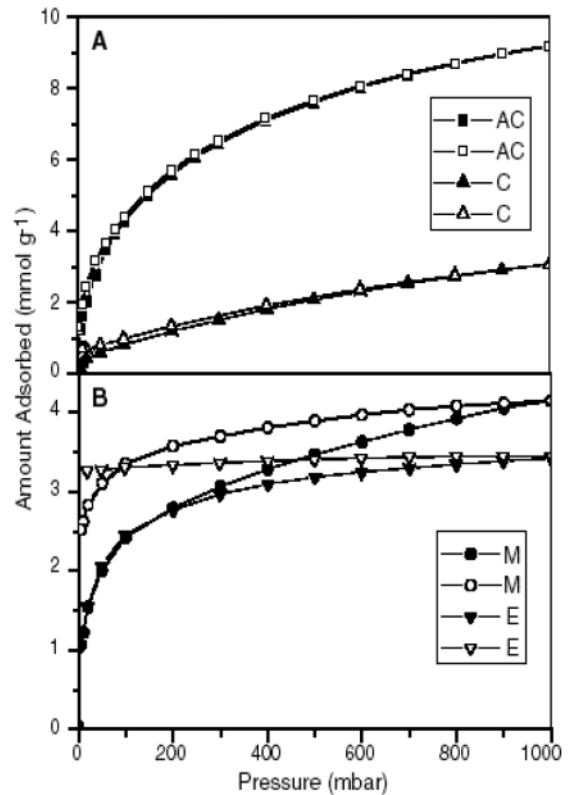


Figure 13. Adsorption-desorption isotherms for H₂ adsorption (solid symbols) and desorption (open symbols) on adsorbents at 196 °C: (A) AC (squares) and C (triangles); (B) M (circles) and E (inverted triangles)[39].

며 상호 작용의 증가는 물론 다중의 접촉(contact)이 가능하여 표면적이 작은 단점이 있음에도 불구하고 상온, 50 기압에서 높은 흡착량을 얻을 수 있었다(BET 표면적: 400~500 m²/g; 흡착량: 1.1 wt%)[41].

Lee와 Li 등도 매우 작은 세공을 갖는 HIOF에서 수소와 HIOF간의 강한 상호 작용을 확인한 바 있다[42]. 최근에 Latroche 등은 매우 유사한 구조인 MIL-100과 MIL-101물질의 수소 흡착을 비교하였으며, MIL-100과 달리 MIL-101에서 매우 높은 흡착열을 관측하였다(-ΔH = 9.3~10.0 kJ/mol). 이러한 차이는 추후에 설명할 불포화 배위자리(CUS)에 의한 것이라기 보다는 MIL-101구조의 구성요소로서 미세 세공을 갖는 supertetrahedra 때문에 얻어진 것으로 설명하였다[33].

미세 세공을 갖는 탄소의 세공 크기가 수소 흡착에 미치는 영향에 대해 이론적인 계산 결과가 보고된 바 있으며 큰 세공에서는 결합력이 약하므로 특히 낮은 온도에서의 흡착이 필요함을 알 수 있었다[43]. Figure 14와 같이 작은 세공에서는 단층의 수소가 흡착되고 흡착력이 강하나 큰 세공에서는 두층의 수소가 흡착되고 흡착력이 약하였다[43]. 또한, 탄소나노튜브(CNT)에서도 나노튜브의 직경 크기가 증가함에 따라 -ΔH가 감소하는 것으로 계산으로 예측한 결과도 있었다[44]. 다시 말하면 세공 크기가 흡착량과 흡착 에너지 모두에 큰 영향을 미친다고 해석할 수 있다.

4.3. 세공내 정전기장 및 불포화 배위자리의 영향

나노세공체의 세공내 정전기장 혹은 화학적 흡착 자리 등도 수소 흡착에 영향을 미칠 수 있다. 제올라이트 또는 메조세공 실리카 분자체에서의 정전기장은 주로 양이온의 변화 혹은 Si/Al 비의 변화 등으

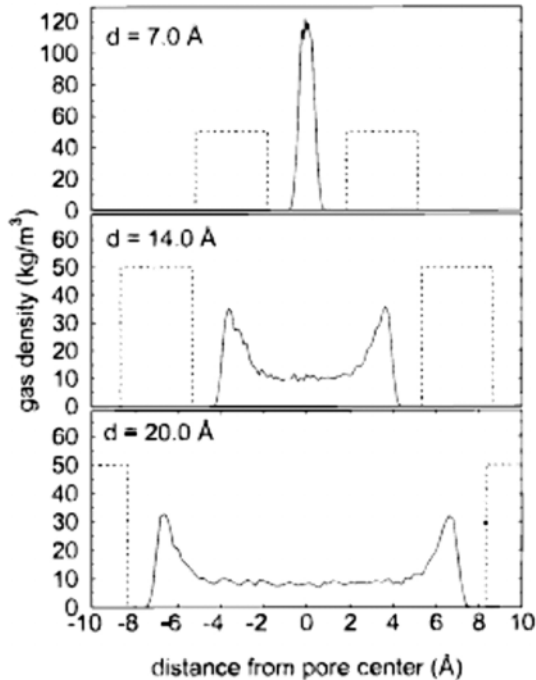


Figure 14. Variation of the particle density inside a carbon slitpore for 27 °C and $p = 10$ MPa. The dashed boxes indicate the position of the pore walls (width 3.35) for three different pore sizes d as given in the figure[43].

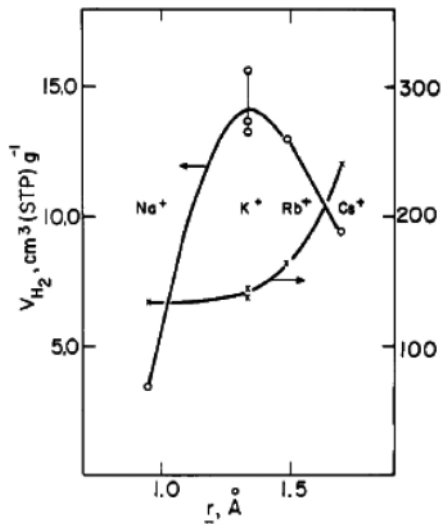


Figure 15. Change in $V_{H_2}(o)$ and $T_M(x)$ of A-type zeolites as a function of the radius of exchangeable alkali cation (temperature, 300 °C; pressure, 1300 psi; loading time, 15 min)[46].

로 조절 가능하며, 일반적으로 나노세공체의 화학적 흡착 자리는 수소 친화적인 성분이나 불포화 배위자리의 도입으로 얻어질 가능성이 있다.

다양한 양이온으로 교환된 제올라이트를 이용하여 고온(300 °C)에서 수소의 encapsulation 연구가 일부 이루어졌으며 보통 K^+ 이온이 이온 교환된 제올라이트가 가장 높은 저장 용량을 보였다[45,46]. 이는 양이온 종류에 따라 일어나는 두 가지의 상호 경쟁하는 성질로 해석될 수 있었다. 즉, 이온 반경이 증가하면 세공 크기가 감소하여 수

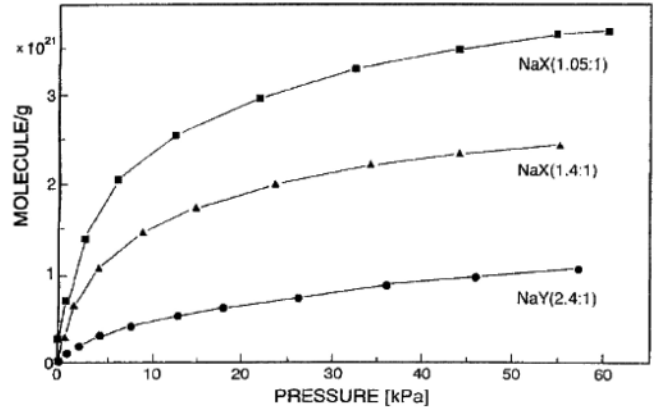


Figure 16. Isotherms of hydrogen adsorption at -196 °C on faujasites with different Si:Al ratios in the framework[48].

소 저장 안정성은 증가하나 반대로 세공 부피가 감소하여 적당한 이온 반경을 갖는 K^+ 에서 최대의 저장량을 보인다고 하였다(Figure 15). 이온 반경이 증가할수록 수소와의 상호 작용이 증가하여 encapsulation 열은 증가하며 따라서 수소의 탈착 온도가 증가함을 알 수 있다[46]. 액체 질소 온도의 1 기압에서 제올라이트 Y에 다양한 이온 교환을 한 흡착제를 이용한 수소 흡착 실험에서도 K^+ 로 이온교환된 KY시료가 가장 높은 흡착량을 보였다. 그러나, 단위 표면적 당의 흡착량은 Cs-Y에서 최대를 보였으며 정전기장의 중요성을 알 수 있었다[47].

알루미노실리케이트 제올라이트를 구성하는 실리콘 및 알루미늄의 골격 조성은 구조에 따라 조절이 가능한 경우가 많으며 일반적으로 알루미늄의 농도가 증가함에 따라 이온 교환 능력과 산점 농도의 증가(H^+ 로 이온 교환 시) 이루어 질 수 있다[13]. 또한 실리콘과 알루미늄의 전기 음성도 차이에 따라 알루미늄의 농도가 증가할수록 정전기장의 세기도 증가한다[13]. 참고로 실리콘, 알루미늄, 산소의 전기음성도는 각각 1.90, 1.61, 3.44이다. Faujasite 형태의 제올라이트에는 X형, Y형, 탈알루미늄 Y형, USY 제올라이트 등이 있으며 이들의 알루미늄 농도는 형태에 따라 크게 달라진다. 동일한 구조를 갖고 알루미늄의 농도가 다른 이러한 제올라이트를 이용한 흡착 실험에서 서로 일치하지 않는 결과가 보고된 바 있다. Langmi 등은 Figure 3에서 보는 바와 같이 NaX와 NaY 제올라이트는 흡착량에 큰 차이가 없다는 결과를 제시한 바 있다[26]. 그러나 Kazansky 등은 Figure 16에서 보는 바와 같이 수소 흡착량이 알루미늄의 농도가 증가할수록 증가한다고 밝힌 바 있다[48]. 이러한 Kazansky 등의 연구 결과는 수소의 흡착에는 염기성이 높은 제올라이트가 유리하고 골격 알루미늄의 농도가 중요하다는 것을 보여 주고 있다. 또한 양이온 외에 수소와 골격의 염기성 산소 이온과의 상호작용도 존재함을 보여 줄 뿐만 아니라 흡착 자리는 세공내의 Na^+-O^- 의 산-염기쌍이라고 제시되었다[48]. 여러 종류의 faujasite 제올라이트를 이용한 최근의 연구에서는 수소 흡착량이 주로 알루미늄의 농도에 의존한다고 확인되었다(Figure 17).

Forster 등은 니켈포스페이트 VSB-5 세공체의 수소 흡착 연구를 통해 350 °C에서 탈수될 때 골격 내에 불포화 배위자리(CUS, Ni)가 생성되어 수소의 화학 흡착 자리로 작용할 수 있음을 산화 환원 등의 전처리에 따른 수소 흡착량, 저온 수소 승온탈착(TPD) 및 비탄성 중성자 산란 분석 등으로 규명한 바 있다[49]. Figure 18의 저온 수소 승온탈착 스펙트럼에서 보는 바와 같이 CUS 자리가 있는 VSB-5는 109 K에서 탈착하는 수소가 존재하지만 VSB-5와 매우 유사한 구조이나 CUS가 없는 VSB-1으로 명명되는 또 다른 니켈 포스페이트 세공체에

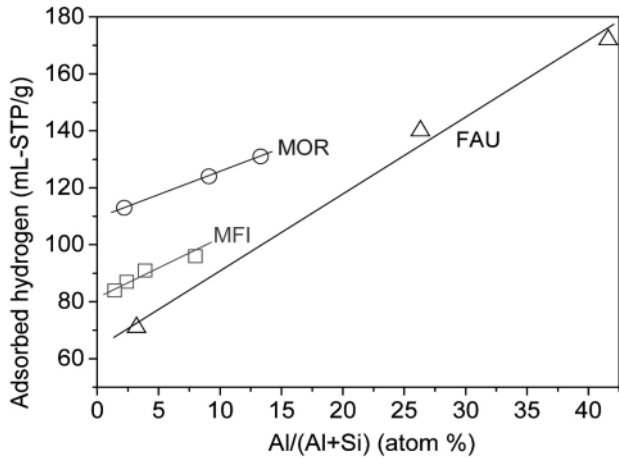


Figure 17. Effect of Al concentration of various zeolites on hydrogen adsorption capacities at 760 torr[47].

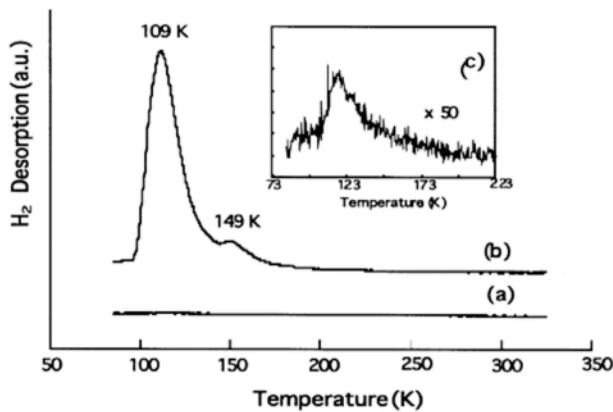


Figure 18. TPD profiles of (a) VSB-1 and (b) VSB-5. Inset (c) shows the TPD trace of VSB-1 magnified by 50 times as compared to (a) [49].

서는 화학 흡착이 거의 관측되지 않았다. Forster 등은 Ni과 5-sulfoisophthalate로 이루어진 HIOF에서 CUS가 수소저장에 미치는 영향에 대해서도 보고했으며 흡착열(9.4~10.4 KJ/mol)도 높았고 이러한 결과는 수소의 CUS에의 강한 흡착 때문으로 생각되었다. 그들의 연구 결과에 의하면 CUS에 의한 흡착에서는 탈착 시에는 흡착과 다른 압력 의존성(히스테리시스)을 보였다[50]. Dincă와 Long 등은 Mn²⁺ CUS를 갖는 HIOF를 이용하여 액체질소 온도의 90기압에서 6.9 wt%의 수소 저장 용량을 얻을 수 있었고 흡착열도 10.1 KJ/mol로 매우 높았다[34]. Zhou는 Co를 함유한 PCN-9이라는 HIOF를 이용하여 수소 흡착 연구를 했으며 CUS에 의해 큰 흡착열(10.1 KJ/mol)을 얻을 수 있었다[51]. 또한 그들은 구리 함유 HIOF를 이용한 수소 흡착에서도 CUS의 중요성을 지적한 바 있다[52]. Bhatia와 Myers의 계산 결과에 의하면 실온에서 1.5~30 기압에서의 수소 저장 및 활용을 위해서는 흡착열이 15.1 KJ/mol 정도여야 한다고 했는데[53] CUS에 의해 흡착열이 크게 증가하였고 최적점에 접근해간다고 볼 수 있겠다.

Kaye와 Long은 무기화합물 프러시안 블루(Prussian blue)에서 불포화 배위자리에 의해 흡착열이 증가한다고 보고한 적이 있으며[54] Mg 등의 불포화 배위자리가 수소 흡착에 관여할 것이라고 예상했으나 작은 세공 크기 효과와 겹쳐 확실하지는 않다[38]. Rowsell 및 Yaghi 등은 MOF-5에서 수소 흡착자리를 비탄성 중성자 산란 분석과 X-선

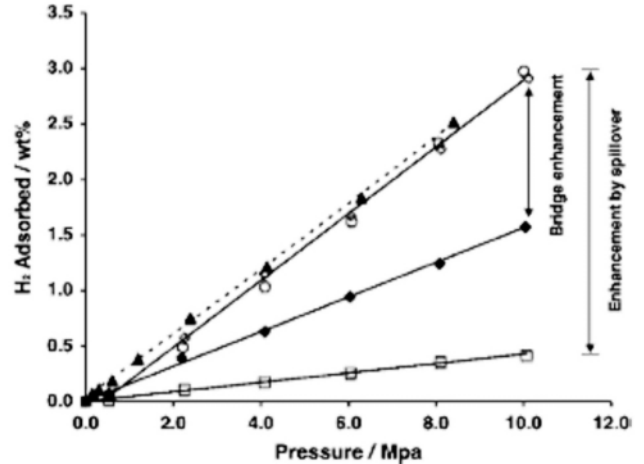


Figure 19. High-pressure hydrogen isotherms at 25 °C for pure IRMOF-1 (square), Pt/AC and IRMOF-1 physical mixture (1:9 weight ratio; filled diamond) and for a bridged sample of Pt/AC-bridges- IRMOF-1: first adsorption (circle), desorption (filled triangle), and second adsorption(diamond)[62].

회절분석을 이용하여 연구하였으며 8개의 유기 및 무기 흡착자리가 있고 유기 링커 리간드에서의 흡착은 결합 에너지는 낮으나 흡착량의 증가에 기여하는 것을 알 수 있었다[55,56].

다수의 연구자들이 불포화 배위자리를 이용하여 보다 강한 수소-흡착체와의 상호 작용을 유도하고 따라서 탈착 온도를 올릴 수 있리라 기대를 하고 연구를 하였으나 아직까지 불포화 배위자리가 수소 흡착 에너지를 증가하거나 흡착량을 증가시킨 예가 많지는 않으며 흡탈착 히스테리시스를 보인 경우도 많이 알려져 있지는 않다. 특히 불포화 배위자리를 갖는 MOF-505의 경우 흡착량은 -196 °C, 1 기압에서 2.47 wt%로 매우 높았으나 흡탈착의 히스테리시스를 관측할 수 없었고, 추가적인 연구를 통해서도 화학 흡착의 증거를 찾지는 못했다 [57].

Yang과 Zhong은 MOF-5에서의 수소 흡착 자리에 대해 이론적 계산으로 조사한 바가 있으며[58] 저압에서는 금속-산소간 클러스터가 흡착자리로 작용하고 고압에서는 유기 링커 리간드가 흡착자리로 작용한다고 하였다. 즉, 저압에서는 분극이 가능한 자리에 수소가 흡착됨을 알 수 있다. 또한 그들은 HIOF의 흡착에 노출된 금속 자리 또는 불포화 배위자리가 수소 흡착에 미치는 영향을 이론적으로 연구한 바가 있다[59]. 그들은 흡착에 노출된 금속 자리는 가장 강한 수소 흡착 자리를 제공하며 수소 저장 용량에 좋은 영향이 있음을 계산으로 증명하였다.

한편 활성탄에서 질산에 의한 산화 처리 등의 여러 처리로 산소 혹은 질소 함유 작용기를 도입한 후 수소 흡착 연구를 수행한 결과에 따르면 예상과 달리 오히려 이러한 작용기는 수소 흡착에 약간의 나쁜 영향을 주었다. 이는 작용기가 증가할 경우 흡착분자-흡착체간의 상호작용은 감소하나 흡착분자-흡착분자간의 상호작용이 증가하기 때문이라고 하였다[60].

Zhu 등은 탄소에 붕소와 질소를 치환 후 수소 흡착연구를 했으며 붕소의 경우에는 수소 흡착에 유리한 작용을 하나 질소의 경우에는 반대로 흡착량을 감소시켰다. 즉, 어떤 일정한 경향을 얻기는 어려웠다[61].

즉, 작용기 혹은 전기장이 수소 흡착에 미치는 효과는 더욱 깊이 연구되어야 한다.

Table 2. Volumetric Measurement Values Obtained at -196 °C on Zeolites and Zeotype Materials

Materials	Framework type (IZA code)	Pressure (bar)	H ₂ uptake (mass%)	BET area (m ² /g)
VSB-1		0.79	0.11	183
aerogel ^a		0.92	0.32	533
NaY (Si/Al=2.4)	FAU	0.57	0.37	
zeolite L	LTL	1.00	0.53	344
H-Y (Si/Al=2.7)	FAU	0.95	0.56	
VSB-5		0.79	0.57	500
MCM-41 ^a		1.00	0.58	1017
ferrierite	FER	1.00	0.58	344
H-MOR (Si/Al=7.0)	MOR	0.66	0.60	
(Mg,Na,K).ETS.10		0.92	0.67	324
H-ZSM-5 (Si/Al=40)	MFI	0.92	0.71	418
H-ZSM5 (Si/Al=16)	MFI	0.66	0.72	
silicalite	MFI	0.92	0.73	474
NaX (Si/Al=1.4)	FAU	0.55	0.79	
(Na,K)-ETS-10		0.92	0.80	337
H-SAPO-34	CHA	0.92	1.09	547
H-chabazite (Si/Al=2.125)	CHA	0.92	1.10	490
NaX (Si/Al=1.05)	FAU	0.61	1.22	
NaA	LTA	1.05	1.24	
H-SSZ-13	CHA	0.92	1.28	638

^aValues for aerogel and MCM-41 are reported for comparison.

4.4. 기타 요인에 따른 영향

수소 흡착 용량을 증가시키기 위해 다양한 방법이 제안되었다. 우선 중량당의 흡착 용량을 증가시키기 위해 Mg 등의 경금속을 이용할 수 있었다[38]. Li와 Yang 등은 Pd/C, Pt/C 등을 추가한 후 수소 spillover현상을 이용하여 HIOF나 탄소 등에서의 수소 흡착 용량을 증가시킨 결과를 최근에 보고한 바 있다[62,63]. Figure 19에서 보는 바와 같이 MOF-5 외에 5%의 Pt/C를 혼합하면 수소 흡착 능력은 매우 크게 증가하며(Spillover에 의한 향상인자: 3.1) spillover를 이용하여 수소 저장 능력을 향상시킬 수 있음을 제안하였다.

Ni, Co, Pt, Pd, Li 같은 전이금속, 귀금속 및 알칼리 금속 등의 수소 친화적인 물질, 특히 나노 입자를 탄소나 세공체 등에 주입 후 수소 저장 능력을 향상한 예도 다수 알려져 있다. Kim과 Kang 등은 CNT에 6%의 Ni 나노 입자를 도입하여 수소를 분해하여 흡착하였고 수소 승온탈착 스펙트럼으로부터 67~247 °C에서 약 2.8%의 수소가 탈착된다고 보고하였다[64]. 이러한 결과는 수소의 해리 흡착으로 인해 일어나며 물리흡착에 비해 수소 흡착량이 크게 증가하기 때문이라고 설명하였으며 흡착과 탈착을 반복하여도 수소의 탈착량 감소는 거의 없었다[64]. Chen 등과[65] Yang은[66] 알칼리 금속성분을 도핑한 CNT에서 수소 저장 능력이 수소의 분해 흡착으로 증가된다고 제안한 바 있다. Yoo와 Nakamura 등은 Pd, La 등을 CNT에 추가하면 각각 수소를 분해하거나 결합자리를 형성하여 수소 저장 능력을 증가시킬 수 있다고 하였다[67]. Froudakis는 CNT에 알칼리 금속(AM)을 도핑하면 전하이동으로 AM⁺-CNT의 결합이 발생하고 따라서 수소의 분극이 일어나 수소 저장 능력이 증가한다고 제안하였다[68]. 이러한 연구결과를 통해서 수소와 강한 상호작용으로 분극을 유도하거나 강한 결합을 하게 하는 등의 역할을 할 수 있는 수소 친화적인 물질을 여러 담체와 나노세공체 등에 도입하면 수소 흡착 능력과 흡착세기가 증가하는 경향이 있음을 파악할 수 있으나 자세한 메커니즘 및 상호작용을 이해하기 위해서는 더욱 많은 연구가 필요하다.

4.5. 최근까지 보고된 수소 저장 용량

나노세공체를 이용한 수소 흡착 및 저장에 관한 연구는 최근에 많은 진전이 있었으며 알루미늄실리케이트와 알루미늄포스페이트 계열의 미세 세공 분자체 및 HIOF류 나노세공체에서의 대표적인 결과는 Table 2와 3과 같이 정리하였다[7,33]. 제올라이트 분자체에서의 수소 흡착은 물리흡착 현상이 주로 지배한다고 알려져 있고 전반적으로 표면적과 세공 부피가 아주 높지 않기 때문에 저온, 저압에서 연구가 주로 수행되어 왔다. 또한 제올라이트 분자체는 수소 흡착량이 높지 않아 저온 고압에서 수소 흡착량을 정확하게 측정하는 것이 용이하지 않았다. 그러나 새로운 유형의 나노세공체인 HIOF 물질들은 세공 부피와 표면적이 전반적으로 큰 값을 가지므로 저온, 고압에서 수소 흡착량이 크게 향상된 결과가 얻어지고 있다[6,33,34,57,69].

현재까지 저온, 1기압에서는 미세 세공 분자체의 경우 최대 1.28% 정도의 수소가 흡착되었으나[7] HIOF류 물질에서는 2.47%의 결과가 보고된 바 있다[57]. 일부 HIOF류 물질에서는 세공크기와 세공부피가 큰 경우에 압력이 증가할수록 수소 흡착량이 크게 향상되는 결과를 보였는데 MOF-177[29], Mn과 BTT(1,3,5-benzenetristetrazolate)함유 HIOF[34]과 MIL-101[33] 물질에서는 고압에서 각각 7.5 wt%, 6.9 wt% 및 6.1 wt%의 흡착량이 얻어졌다. 이는 비록 저압에서는 흡착열이 낮아 세공 부피가 넓어도 많은 용량의 흡착이 될 수 없으나 고압에서는 큰 세공 부피에도 수소가 계속 쌓일 정도로 흡착이 일어날 수 있으므로 높은 흡착량을 보이는 것으로 생각되기 때문이다. 이러한 결과로 인해 충분히 높은 흡착 및 저장 용량을 보이는 것이며, 향후 좀 더 상업화를 위한 깊은 연구가 진행될 것으로 생각된다.

미국 에너지성(DOE)에서는 상업적인 수소 저장체의 경제적 저장용량 기준은 상온의 고압에서 약 6.5 wt%라고 제시한 바 있다[2,3]. 비록 저온의 고압이기는 하지만 HIOF류 물질에서 6~7.5%의 높은 수소 흡착량이 보고되어 있을 뿐만 아니라 앞으로 개발 노력에 따라 수소 흡착량의 큰 진전이 기대되고 있다. 그동안 흡착제를 이용한 저온에

Table 3. Summary of Hydrogen Adsorption in MOFs at -196 °C

Material ^[a]	Free/fixed diameters ^[b,c] [Å]	Accessible volume fraction ^[b,d]	Apparent Surface area ^(e) in m ² · g ⁻¹	Pore volume in cm ³ · g ^{-1(h)}	H ₂ uptake [wt%]	Conditions
Zn ₄ O(bdc) ₃ , IRMOF-1	7.8/15.2	0.59	3362	1.19	1.32	1 atm
Zn ₄ O(ndc) ₃ , IRMOF-8	8.4/18.0	0.66	1466	0.52	1.50	1 atm
Zn ₄ O(hpdc) ₃ , IRMOF-11	6/12.4	0.40	1911	0.68	1.62	1 atm
Zn ₄ O(tmbdc) ₃ , IRMOF-18	5.4/13.8	0.42	1501	0.53	0.89	1 atm
Zn ₄ O(btb) ₂ , MOF-177	9.6/11.8	0.63	4526	1.61	1.25	1 atm
Al(OH)(bdc), MIL-53(Al)	8.4	0.29	1590,1020 ^[f]	0.59	3.8	16 bar
Cr(OH)(bdc), MIL-53(Cr)	8.5	0.29	1500,1026 ^[f]	0.56	3.2	16 bar
Cr ₃ OF(btc) ₂ , MIL-100(Cr)	6.6/25/29	n.a. ^(g)	2800	1.0	3.3	25 bar
Cr ₃ OF(bdc) ₃ , MIL-101b(Cr)	8.6/29/34	n.a.	5300	1.85	6.1	60 bar
Mn(HCO ₂) ₂	3/4.7	0.10	297 ^[g]	-	0.9	1 atm
Ni(cyclam)(bpydc)	6.1/7.6	0.18	817	0.37	1.1	1 atm
Zn ₂ (bdc) ₂ (dabco)	7.8/9.5	0.45	1450 ^[f]	-	2.0	1 atm
Ni ₂ (bpy) ₃ (NO ₃) ₄ (M)	2.4/4.0	0.05	-	0.181 ^[i]	0.8	1 atm
Ni ₂ (bpy) ₃ (NO ₃) ₄ (E)	2.1/4.2	0.05	-	0.149 ^[i]	0.7	1 atm
Ni ₃ (btc) ₂ (3-pic) ₆ (pd) ₃	8.5/10.7	0.30	-	0.63	2.1	14 bar
Cu ₂ (pzdc) ₂ (pyz),CPL-1	3.4/5.0	0.04	-	-	0.2	1 atm
Cu ₂ (bptc), MOF-505	6.7/10.1	0.37	1646	0.63	2.48	1 atm
Sc ₂ (bdc) ₃	5.5	n.a.	721 ^[f]	0.33	1.5	0.8 bar
Mg ₃ (ndc) ₃	~3.5	n.a.	190 ^[f]	n.a.	0.48	1.17 bar
Cr ₃ OF(ntc) _{1.5} , MIL-102(Cr)	~4	n.a.	100	n.a.	0.9	10 bar
Al ₃ O(OH)(btc) ₃ , MIL-96(Al)	~3/6	n.a.	-	n.a.	1.7	10 bar
Zn-BTC, MOF-5	12	n.a.	2296 ^[f]	n.a.	4.7	50 bar
Cu ₃ (BTC) ₂	3.5/9	n.a.	1154 ^[f]	n.a.	3.6	50 bar
Zn-BTB, MOF-177	11/17	n.a.	5640	n.a.	7.5	60 bar

^(g) non available

^[a] Acronyms: bdc = benzene-1,4-dicarboxylate, ndc = naphthalene-2,6-dicarboxylate hpdc = 4,5,9,10-tetrahydropyrene-2,7-dicarboxylate, tmbdc = 2,3,5,6-tetramethylbenzene-1,4-dicarboxylate, btb = benzene-1,3,5-tribenzoate, cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, bpydc = 2,2'-bipyridyl-5,5'-dicarboxylate, dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, bpy = 4,4'-bipyridine, btc = benzene-1,3,5-tricarboxylate, 3-pic = 3-picoline, pd = 1,2-propanediol

^[b] Calculations were performed using the Cerius2 software package. Crystallographic data for the evacuated frameworks was used where available.

^[c] Free and fixed diameters correspond to the largest spheres that can pass through the apertures and fit in the largest pores of the frameworks, respectively.

^[d] Calculated using a probe radius of 1.45 D, which corresponds to the kinetic diameter of H₂.

^[e] Calculated from N₂ adsorption data collected at -196 °C using the Langmuir model except where indicated.

^[f] BET surface area from N₂ at -196 °C.

^[g] BET surface area from CO₂ at 195 K.

^[h] Calculated from N₂ adsorption data collected at -196 °C using the Dubinin-Radushkevich method except where indicated.

^[i] Methanol used as adsorbate.

^[j] Calculated from O₂ adsorption data collected at -196 °C using the BET model.

서의 수소저장은 경제성이 없을 것으로 간주되어 왔으나 미국의 GM 사, 독일의 OPEL사 등의 자동차 관련 회사에서는 액체질소 온도의 고압 조건에서도 높은 수소 흡착량과 합리적인 수준의 수소 탈착열을 갖는 수소 흡착제가 개발된다면 수소 저장체로서 활용이 가능하다고 판단하고 있다. 아직까지 저온 고압의 조건에서 경제성을 갖는 수소 흡착제는 제시된 바 없으나 그 성능의 향상 가능성은 충분하다고 판단된다. 그러나 저온에서 안전성이 검증된 수소 저장 실린더의 허용 압력은 수소 누출의 위험성 때문에 상온 고압에 비해 훨씬 낮은 것으로 알려져 있다. 따라서 저온에서의 허용 압력을 높일 수 있는 저장 장치의 개발이 흡착제의 개발과 동시에 진행되어야 할 것으로 보인다.

현재 새로운 특성의 나노세공형 HIOF 물질의 발견과 이를 이용한 수소 저장에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 비록 상업적 적용 가능성을 고려하기는 아직 이르지만 그 결과는 크게 향상되고 있음은 틀림없다.

최근에는 한국의 여러 연구 그룹에서 나노세공형 HIOF류 화합물의 합성과 수소 흡착특성은 물론 기체 분리 등의 여러 분야에서 좋은 결과를 보여 주고 있다[70-83]. 앞으로 이제까지 축적된 배위화학의 토대 위에 더 큰 표면적/세공부피나 특수한 흡착 자리를 가진 HIOF류의 합리적인 설계와 합성법이 개발되면 더욱 향상된 수소 흡착량을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

5. 요약 및 결론

본 총설에서는 21세기 에너지 원으로 각광받고 있는 수소의 저장에 대해 간략히 살펴보고 나노세공체 흡착제를 이용한 수소의 흡착 및 저장에 대해 분석하였다. 지금보다 높은 수소 저장을 위해서는 가능한 높은 표면적 및 미세 세공 부피가 필요하고 가벼운 금속을 이용하여 비중을 줄일 필요가 있으며, 제올라이트 분자체의 경우 세공내 강

한 전기장을 유도하기 위해 양이온 농도와 알루미늄 농도가 높아야 하며, 나노세공형 HIOF류 화합물은 불포화 금속자리를 갖는 것이 유리하다. 일부 HIOF 화합물에서는 세공이 크고 세공 부피가 큰 경우에 고압의 흡착시 높은 수소 흡착량을 나타냈는데 이러한 물질들은 나노세공체를 수소 저장물질로 활용할 가능성을 보여주는 좋은 예라고 판단된다. 위에서 언급한 나노세공체의 필요한 물성을 고려하여 표면적과 세공 부피가 큰 나노세공체를 설계 및 합성하면 상업적으로도 의미를 갖는 나노세공체가 얻어질 수 있으리라 생각된다.

사 사

본 연구는 한국화학연구원 일반사업 과제(KK-0703-E0)에 의해 지원되었으며 이에 감사 드립니다. 윤지웅, 이지선 및 김혜경씨를 포함한 한국화학연구원 그린화학촉매센터의 연구원 여러분의 도움에 감사 드리며 황진수, 황영규 및 홍도영 박사님의 조언에도 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. '수소 저장'이라는 용어는 여러 저장 방법을 이용한 수소라는 물질을 저장한다는 개념이 강하며 흡착은 흡착제 표면에 흡착되는 현상을 강조한 용어이며 본 총설에서는 두 용어가 일부 혼용되었으나 저장은 이용 측면에서 주로 사용하였고 흡착은 물리적 현상을 설명하거나 물리량을 설명하는데 주로 사용되었음.
2. L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature*, **414**, 353 (2001).
3. A. M. Seayad and D. M. Antonelli, *Adv. Mater.*, **16**, 765 (2004).
4. A. Züttel, *Mater. Today*, **6**, 24 (2003).
5. (a) R. F. Service, *Sicence*, **305**, 958 (2004); (b) M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti, and R. Vellone, *J. Power Source*, **100**, 171 (2001).
6. J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 4670 (2005).
7. A. Zecchina, S. Bordiga, J. G. Vitillo, G. Ricchiardi, C. Lamberti, G. Spoto, M. Bjørgen, and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6361 (2005).
8. (a) F. L. Darkrim, P. Malbrunot, and G. P. Tartaglia, *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 193 (2002); (b) A. C. Dillon, M. J. Heben, *Appl. Phys. A*, **72**, 133 (2001).
9. (a) Y.-S. Lee and S.-D. Kim, *Prospective Ind. Chem.*, **9**, 29 (2006); (b) R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jrisen, and G. Wolf, *J. Power Source*, **159**, 781 (2007).
10. http://www.h-workshop.uni-konstanz.de/pdf/Eberle_Ulrich.pdf
11. (a) www.composite.co.kr; (b) *서울경제신문*, 2006. 1. 13일자
12. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
13. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, **1974**, John Wiley & Sons, New York.
14. S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **137**, 229 (2001).
15. A. Stein, *Adv. Mater.*, **15**, 763 (2003).
16. M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
17. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, *Nature*, **423**, 705 (2003).
18. G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, and F. Millange, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 217 (2005).
19. C. N. R. Rao, S. Natarajan, and R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1466 (2004).
20. S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
21. S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 276 (2003).
22. A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, and R. K. Feller, *Chem. Commun.*, 4780 (2006).
23. N. Wang, Z. K. Tang, G. D. Li, and J. S. Chen, *Nature*, **408**, 50 (2000).
24. U. Vietze, O. Krauß, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schüth, B. Limburg, and M. Abraham, *Phys. Rev. Letter*, **81**, 4628 (1998).
25. Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, M. Tsapatsis, and D. G. Vlachos, *Science*, **300**, 456 (2003).
26. H. W. Langmi, A. Walton, M. M. Al-Mamouri, S. R. Johnson, D. Book, J. D. Speight, P. P. Edwards, I. Gameson, P. A. Anderson, and I. R. Harris, *J. Alloys Compd*, **356**, 710 (2003).
27. M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. van Dillen, and K. P. de Jong, *Appl. Phys. A*, **72**, 619 (2001).
28. J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5666 (2004).
29. A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3494 (2006).
30. J. Pang, J. E. Hampsey, Z. Wu, Q. Hu, and Y. Lu, *Appl. Phys. Letter*, **85**, 4887 (2004).
31. S. H. Jhung, J. W. Yoon, H.-K. Kim, and J.-S. Chang, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **26**, 1075 (2005).
32. H. Frost, T. Dulren, and R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9565 (2006).
33. M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-S. Chang, S. H. Jhung, and G. Frey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8227 (2006).
34. M. Dinc, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16876 (2006).
35. S. H. Jhung, H.-K. Kim, J. W. Yoon, and J.-S. Chang, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9371 (2006).
36. A. Ansón, J. Jagiello, J. B. Parra, M. L. Sanjuán, A. M. Benito, W. K. Maser, and M. T. Martinez, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15820 (2004).
37. L. Pan, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, and J. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1308 (2004).
38. M. Dincă and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9376 (2005).
39. X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, and M. J. Rosseinsky, *Science*, **306**, 1012 (2004).
40. H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, and K. Kim, *Chem. Eur. J.*, **11**, 3521 (2005).
41. B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E. W. Bittner, B. C. Bockrath, and W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 72 (2005).
42. J. Y. Lee, L. Pan, S. P. Kelly, J. Jagiello, T. J. Emge, and J. Li,

- Adv. Mater.*, **17**, 2703 (2005).
43. M. Rzepka, P. Lamp, and M. A. de la Casa-Lillo, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10894 (1998).
 44. I. Efremenko and M. Sheintuch, *Langmuir*, **21**, 6282 (2005).
 45. 고온, 고압으로 수소를 세공에 밀어 넣어 저장하는 encapsulation 은 흡착과는 다른 개념이나 본 총설에서는 정전기장의 효과에 대한 선행 연구 결과가 많지 않아 흡착에 의한 수소 저장의 관련 기술로 설명함.
 46. (a) J. Weitkamp, M. Fritz, and S. Ernst, *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**, 967 (1995); (b) D. Fraenkel and J. Shabtai, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7074 (1977).
 47. (a) S. H. Jhung, J. S. Lee, J. W. Yoon, and J.-S. Chang, submitted (2007); (b) S. H. Jhung, J. W. Yoon, J. S. Lee, and J.-S. Chang, *Chem. Eur. J.*, accepted (2007).
 48. (a) V. B. Kazansky, V. Yu. Vorovkov, A. Serich, and H. G. Karge, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **22**, 251 (1998); (b) V. B. Kazansky, *J. Mol. Catal.*, **141**, 83 (1999).
 49. P. M. Forster, J. Eckert, J.-S. Chang, S.-E. Park, G. Frey, and A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1309 (2003).
 50. P. M. Forster, J. Eckert, B. D. Heiken, J. B. Parise, J. W. Yoon, S. H. Jhung, J.-S. Chang, and A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16846 (2006).
 51. S. Ma and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11734 (2006).
 52. D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D. J. Collins, and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3896 (2006).
 53. S. K. Bhatia and A. L. Myers, *Langmuir*, **22**, 1688 (2006).
 54. S. S. Kaye and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6506 (2005).
 55. J. L. C. Rowsell, J. Eckert, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14904 (2005).
 56. J. L. C. Rowsell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. K. Howard, and O. M. Yaghi, *Science*, **309**, 1350 (2005).
 57. B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, and O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4745 (2005).
 58. Q. Yang and C. Zhong, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11862 (2005).
 59. Q. Yang and C. Zhong, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 655 (2006).
 60. X. B. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, and K. M. Thomas, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8880 (2005).
 61. Z. H. Zhu, G. Q. Lu, and H. Hatori, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1249 (2006).
 62. (a) Y. Li and R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 726 (2006); (b) Y. Li and R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8136 (2006).
 63. A. J. Lachawiec, Jr., G. Qi, and R. T. Yang, *Langmuir*, **21**, 11418 (2005).
 64. H.-S. Kim, H. Lee, K.-S. Han, J.-H. Kim, M.-S. Song, M.-S. Park, J.-Y. Lee, and J.-K. Kang, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8983 (2005).
 65. P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K. L. Tan, *Science*, **285**, 91 (1999).
 66. R. T. Yang, *Carbon*, **38**, 623 (2000).
 67. E. Yoo, L. Gao, T. Komatsu, N. Yagai, K. Arai, T. Yamazaki, K. Matsuishi, T. Matsumoto, and J. Nakamura, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18903 (2004).
 68. G. E. Froudakis, *Nano Letter*, **1**, 531 (2001).
 69. G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, and A. Percheron-Gugan, *Chem. Commun.*, 2976 (2003).
 70. E. Y. Lee and M. P. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2798 (2004).
 71. D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, and K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 32 (2004).
 72. S. M. Humphrey, J.-S. Chang, S. H. Jhung, J. W. Yoon, and P. T. Wood, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 272 (2007).
 73. I. Won, J. S. Seo, J. H. Kim, H. S. Kim, Y. S. Kang, S.-J. Kim, Y. Kim, and J. Jegal, *Adv. Mater.*, **17**, 80 (2005).
 74. J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. Jeon, and K. Kim, *Nature*, **404**, 982 (2000).
 75. H. R. Moon, J. H. Kim, and M. P. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1261 (2005).
 76. E.-Y. Choi, K. Park, C.-M. Yang, H. Kim, J.-H. Son, S. W. Lee, Y. H. Lee, D. Min, and Y.-U. Kwon, *Chem. Eur. J.*, **10**, 5535 (2004).
 77. Y. S. Kim, Y. Go, J. Kim, N. Jeong, and H. K. Chae, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **23**, 907 (2002).
 78. J. Y. Choi, J. Kim, S. H. Jhung, H.-K. Kim, J.-S. Chang, and H. K. Chae, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **27**, 1523 (2006).
 79. T. B. Lee, D. Kim, D. H. Jung, S. B. Choi, J. H. Yoon, J. Kim, K. Choi, and S.-H. Choi, *Catal. Today*, **120**, 330 (2006).
 80. S. H. Jhung, J.-H. Lee, and J.-S. Chang, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **26**, 880 (2005).
 81. S. H. Jhung, J.-H. Lee, P. M. Forster, G. Férey, A. K. Cheetham, and J.-S. Chang, *Chem. Eur. J.*, **12**, 7899 (2006).
 82. S. H. Jhung, J.-H. Lee, C. Serre, G. Férey, and J.-S. Chang, *Adv. Mater.*, **19**, 121 (2007).
 83. J. W. Yoon, S. H. Jhung, Y. K. Hwang, S. M. Humphrey, P. T. Wood, and J.-S. Chang, *Adv. Mater.*, accepted (2007).