

그래핀 기반 수소저장체 개발 동향

Recent Progress on Graphene-Based Materials for Hydrogen Storage

장현석 · 전준우 · 김병훈 | Hyun-Seok Jang · Jun Woo Jeon · Byung Hoon Kim

Department of Physics, Incheon National University,
119 Academy-ro, Yeonsu-gu, Incheon 22012, Korea
E-mail: kbh37@inu.ac.kr

1. 서론

화석연료의 지역적, 양적 제한성 및 환경파괴의 문제점을 해결하고자 청정에너지원 개발이 활발히 이루어지고 있다. 이 가운데, 우주에서 가장 풍부한 무한청정 에너지인 수소에너지는 가체량의 제한 및 지역 편재성이 없고 환경친화적이기 때문에 많은 연구자들의 관심을 끌어 왔으며, 특히 현재 연료전지를 이용한 운송수단 발전에 부합하여 수소를 에너지원으로 이용하는 연구가 활발해지고 있는 추세이다.¹ 수소를 에너지원으로 사용하기 위해서는 수소를 생산하는 기술뿐만 아니라 수소를 저장할 수 있는 저장체 개발이 필수불가결하며 미국 DOE의 technical plan는 2020년 기준 $-25^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 시스템기준 수소저장용량 5.5 wt% 이상으로 설정하고 있다. 이러한 저장량을 위해서는 수소분자와의 결합에너지가 약 $20 \sim 40 \text{ kJ/mol}$ 이어야 하며,^{2,3} 이러한 결합에너지는 주로 전이금속과 수소와의 상호작용에서 얻어질 수 있다고 알려져 있다.^{4,5} 하지만, 아직 전 세계적으로 그 목표에 도달하지 못한 상태이며 이러한 목표를 달성하기 위해 다양한 소재 개발이 이루어지고 있다. 예를 들어, 액체 수소를 이용하는 방법이 있는데 액체상태를 유지하기 위해서 20.28 K의 온도유지가 필요하여 무게와 경제성에 문제가 있다.⁶ 또한 금속합금(metallic alloy)이나 금속수소화물(metal hydride)을 이용하여 저장량을 높이는 방법도 지속적으로 연구되고 있으며 Mg 기반 물질에서 7.3 wt%의 저장량을 보인 연구결과가 있었으며⁷ 5.97 wt%의 수소저장량을 갖는 Mg 나노 입자와 polymethyl methacrylate(PMMA) 복합체가 발표되었었다.⁸ Complex hydride인 NaAlH_4 의 경우에는 약 5.0 wt%의 저장량이 확인되었다.⁹ 하지만 너무 강한 결합에너지에 의한 비가역성과 수소의 흡·탈착 동작을 위해 고온이 필요하여 실용화를 위해서 아직 연구가 더 진행되어야 한다.

넓은 표면적 또한 수소를 흡착하는데 중요한 역할을 한다. 이에 적절한 결합에너지도 줄 수 있는 금속을 가지고 있을 뿐만 아니라 넓은 표면적을 갖는 Metal-Organic Framework(MOF)가 주목을 받고 있다. MOF는 금

Author



장현석

2011-현재 인천대학교 물리학과 (학사과정)



전준우

2015 인천대학교 물리학과 (학사)
2017 인천대학교 물리학과 (석사)
2017-현재 인천대학교 물리학과 (박사과정)



김병훈

2001 인천대학교 물리학과 (학사)
2003 서울대학교 물리학과 (석사)
2003-2007 서울대학교 물리학과 (박사)
2007-2010 한국전자통신연구원 (박사후 연구원)
2010-2011 한국기초과학지원연구원 (박사후 연구원)
2011-2013 UNIST 친환경에너지공학부 연구교수
2013-현재 인천대학교 물리학과 교수

속과 유기체의 결합에 의해 형성되며 다양한 금속과 유기체를 사용하여 여러 가지 모양과 표면적을 갖는 물질을 비교적 자유롭게 합성할 수 있다는 장점을 가지고 있다.¹⁰⁻¹³ 그 표면적은 대략 $1,500 \sim 4,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 활성탄 등, 가스흡착제로 사용되는 물질들보다 높다고 알려져 있으나 상용화를 위해서는 기준에 못 미치는 수소저장량과 공기 중에서의 불안정성 문제를 해결해야만 한다.

탄소로 이루어진 물질은 가벼운 특성이 있어, 수소저장체로서의 가능성에 대해 꾸준히 논의되어 오고 있다. 예를 들어, 탄소로 이루어진 튜브, 즉 탄소나노튜브의 수소저장량을 최대로 만들 수 있는 지름과 판상으로 이루어진 탄소물질의 층간 간격이 $7.0 \text{ \AA}$ 임을 보여주는 결과가 있었고,¹⁴ 여러 분야에서 그래핀이 점점 관심을 받기 시작하면서 그래핀의 수소저장 가능성에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.¹⁵⁻¹⁷ 이에 본 특집에서는 그래핀 기반 물질들을 이용한 최근의 수소저장 연구 동향에 대해 알아보려고 한다.

2. 본론

2.1 순수 그래핀의 수소저장

전술한 바와 같이 그래핀의 수소저장 가능성에 대해서는 이론적인 연구가 폭넓게 진행되고 있다. 다층 그래핀의 층간 간격이 $6.0 \text{ \AA}$ 일 때, 최대의 결합에너지를 가지며 이때, 수소저장량은 약 $8.0 \text{ wt\%}$ 를 가질 수 있다는 연구가 있었으며¹⁵ 이와 비슷하게 층간 간격이 $6.2 \sim 6.4 \text{ \AA}$ 일 때 298 K 에서 최대 $\sim 2.5 \text{ wt\%}$ 의 수소를 저장할 수 있다는 가능성이 보고되었다.¹⁶⁻¹⁷ 순수한 그래핀 이외에 여러 가지 기능성 물질들이 합

유된 그래핀에 대한 수소저장 연구도 활발히 진행되고 있다. First-principle 계산에 따르면 Li 원자가 한 겹의 그래핀 위, 아래에 고른 분포를 가지고 흡착될 수 있으며 이때 Li 2s 궤도 전자의 많은 부분이 그래핀에 영향을 주어, 그래핀의 π^* 밴드를 뒤러져지게 하고, 결과적으로 $12.8 \text{ wt\%}$ 의 수소저장량을 가질 수 있다고 한다.¹⁸ 또한 Boron이 도핑된 그래핀에 Li를 코팅하게 되면 하나의 Li 원자에 네 개의 수소분자를 흡착할 수 있다는 결과도 보고되었다(그림 1a).¹⁹ 그림 1b에서 볼 수 있듯이, Boron-nitride/3차원 그래핀 복합체에서 $5.7 \text{ wt\%}$ 의 수소저장량이, 그리고 이 물질에 산소와 Li를 도핑시키면 상온에서 약 $11.6 \text{ wt\%}$ 의 수소저장량을 보일 수 있다고 알려져 있다.²⁰ 이 밖에도, Ca이 흡착된 그래핀,²¹ Al 등 금속이 도핑된 그래핀에서 수소저장량이 증가한다고 보고되었다.²²⁻²³ 이러한 이론적 연구들에 대해 다양한 방법으로 실험적 증거를 찾으려는 노력이 있어왔으나 아직까지는 밝혀내지 못하고 있다. 이는 그래핀의 높은 안정성, 즉, 다른 물질과의 반응성이 낮기 때문에 그래핀 자체의 구조를 변화시키기 어렵기 때문이기도 하다. 이에 많은 연구자들이 그래핀 산화물을 이용하는 방법을 찾고 있다.

2.2 순수 그래핀 산화물을 이용한 수소저장

그래핀을 대량생산할 수 있는 방법 중의 하나로 그래핀 산화물이 관심받기 시작했고, 많은 산소 작용기(epoxy, hydroxyl, and carboxyl groups) 때문에 다른 기능성 물질과의 복합체 합성이 용이하기 때문에 다양한 분야에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 이 중에 그래핀 산화물 자체의 수소저장에 대한 연구를 소개하고자 한다. 필름형태의 다층 그래핀 산화물은

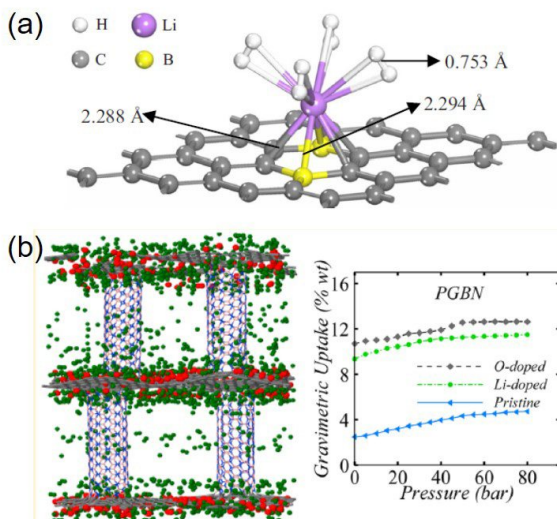


그림 1. (a) 그래핀에 도핑된 Li 원자와 수소분자와의 상호작용.¹⁹ Reproduced with permission of *Appl. Phys. Lett.*, Copyright (2010) AIP Publishing LLC, (b) B-N/3차원 그래핀 복합체와 Li와 산소가 도핑되었을 때의 수소저장량 변화.²⁰ Reproduced with permission of *Langmuir*, Copyright (2016) American Chemical Society.

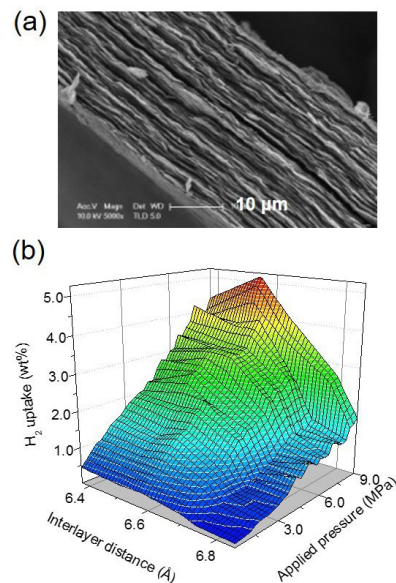


그림 2. (a) 다층 그래핀 산화물, (b) 그래핀 산화물의 층간 간격에 따른 수소 흡착량.²⁴

(그림 2a) 단순 열처리를 통해 층 사이의 물 분자와 산소 작용기들의 양을 조절할 수 있으며 이를 통해 층간 간격을 조절할 수 있다. 이러한 성질을 이용하여 층간 간격이 조절된 그래핀 산화물의 수소저장량이 보고되었다. 열처리 온도가 300 K에서 493 K으로 증가할 때 77 K에서의 층간 간격은 6.845 Å에서 6.386 Å까지 변화한다. 이때 수소저장량은 1.0 wt%에서 최대 4.8 wt%까지 증가하는 것이 확인되었다.²⁴ 이러한 저장량은 활성탄과 거의 비슷한 값이다. 특이한 것은 층간 간격이 감소하면서 이에 따라 수소저장량이 증가하는 것이 아니라 특정 층간 간격, 즉 6.5 Å에서 최대량을 보인다는 것이다(그림 2b). 이러한 현상은 298 K에서의 수소저장량 변화에서도 확인할 수 있다. 이것은 앞서 언급한 이론적 연구를 뒷받침하는 결과이다.

2.3 기동을 갖는 그래핀 산화물의 수소저장

이러한 현상을 확인하기 위해 그래핀 산화물에 diaminoalkane을 이용하여 기동으로 사용, 다양한 층간 간격을 갖는 3차원 그래핀 산화물을 합성하여 층간 간격이 6.3 Å에서 최대의 수소저장량을 보임을 확인하였다.²⁵

또한 그림 3a에서 볼 수 있듯이 boronic acid와 hydroxy group 간의 상호작용을 이용하여 benzenediboronic acid가 기동 역할을 하는 3차원 그래핀에 대한 이론적 가능성, 그리고 실험적 결과가 발표되었다.²⁶ 이론적으로는 10 wt% 이

상의 저장량이 가능하다고 밝혀졌으나 실험적으로는 77 K/6 bar에서 약 1.2 wt%의 수소저장량을 보였다. 그림 3b는 급속 열처리를 통해 환원된 그래핀 산화물에 diazonium을 기본으로 하는 기동을 세워 새로운 3차원 그래핀 산화물을 보여준다. 이 물질은 77 K/2 bar에서 약 1.5 wt%의 수소저장량을 갖는다고 보고되었다.²⁷ 298 K/50 bar에서 최고 2.6 wt%를 저장할 수 있는 그래핀 산화물과 탄소나노튜브 복합체가 발표되었다. 더욱이 많은 작용기를 가지고 있는 환원하지 않은 그래핀 산화물 복합체가 가장 큰 저장량을 보였으며 이러한 결과는 그림 3c에서와 같은 구조가 생겨 가능하다고 알려져 있다.²⁸

2.4 금속 나노입자가 도핑된 그래핀 산화물의 수소저장

2009년 L. Wang 등은 그래핀 산화물이 이상적인 수소저장을 위한 기본골격으로 사용될 수 있음을 이론적으로 예견하였다.²⁹ Ti 원자가 그래핀 산화물의 산소원자가 아주 강하게 결합될 수 있고 이렇게 결합된 Ti 여러 개의 수소분자를 끌어당길 수 있으며 수소 저장에 적당한 결합에너지를 제공하여 결과적으로 상온에서 약 4.9 wt%의 수소저장량을 가질 수 있음을 보고하였다.

이러한 이론적 결과를 바탕으로 2012년에 그래핀 산화물/전이금속 복합체의 수소저장량 증가에 대해 보고가 있었다.³⁰ 그림 4에서 볼 수 있듯이 단순히 물에 녹아있는 그래핀 산화물과 전이금속을 혼합시키기만 하면 그래핀 산화물이 감싸진 전이금속을 얻을 수 있으며 수소저장량이 크게 증가하는 것을 확인하였다. 질소 플라즈마를 이용하여 그래핀 산화물에 질소를 도핑한 후, PdCl₂ 용액을 이용하여 Pd 나노입자/질소 도핑 그래핀 복합체를 합성하였고(그림 5a), 298

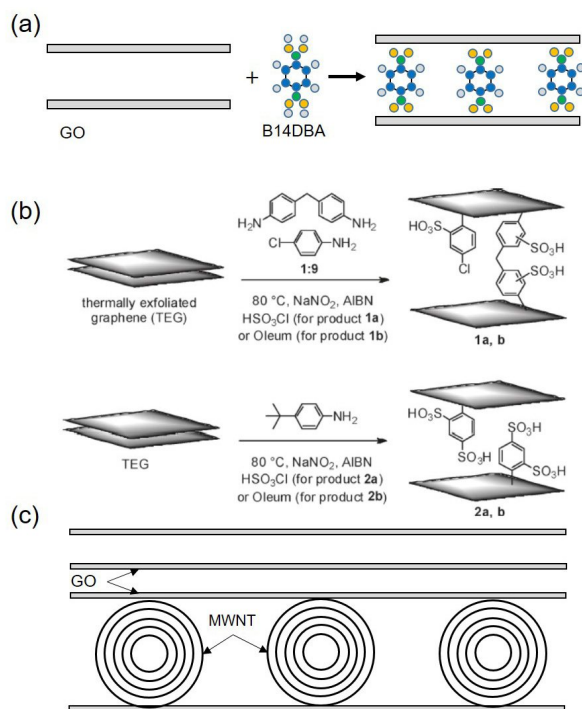


그림 3. (a) Boronic acid,²⁶ (b) diazonium,²⁷ (c) 탄소나노튜브를 이용한 3차원 그래핀 산화물 수소저장체.²⁸ Reproduced with permission of *Chem. Mater.*, Copyright (2011) American Chemical Society.

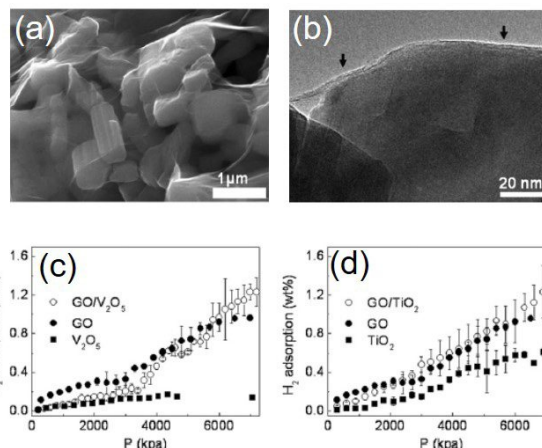


그림 4. 그래핀 산화물로 감싸진 전이금속의 (a) SEM 이미지 와 (b) TEM 이미지. 화살표는 전이금속을 감싸고 있는 그래핀 산화물이다. (c) V₂O₅/그래핀 산화물의 수소저장량 및 (d) TiO₂/그래핀 산화물의 수소저장량.³⁰ Reproduced with permission of *Int. J. Hydrogen Energy*, Copyright (2012) Hydrogen Energy Publications, LLC, Published by Elsevier Ltd.

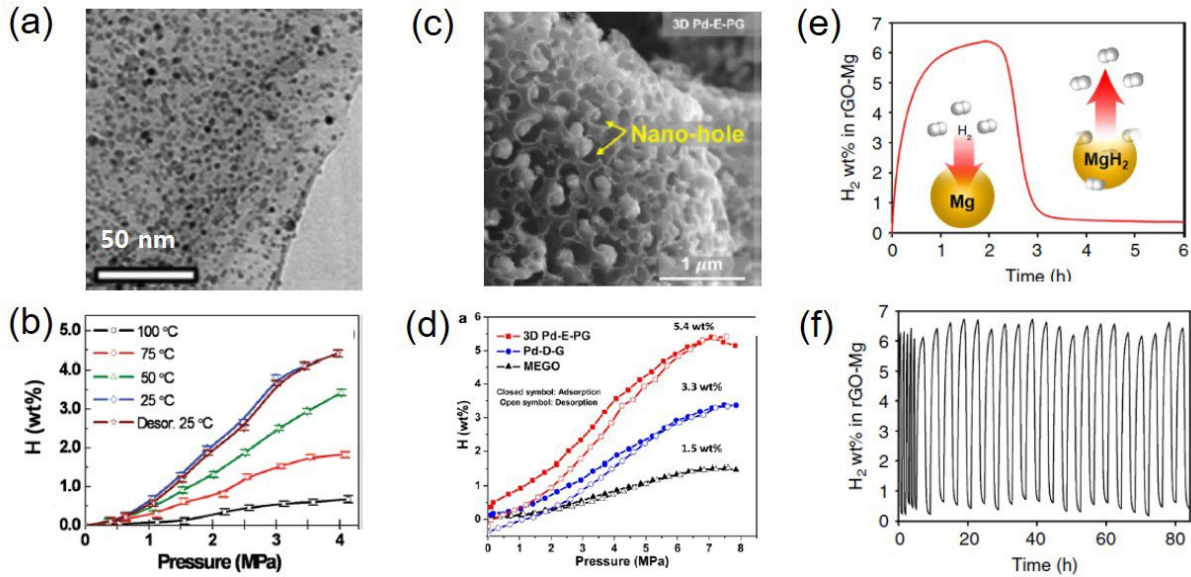


그림 5. (a) Pd 이 도핑된 질소/그래핀 산화물 복합체와 (b) 수소저장곡선.³¹ Reproduced with permission of *Langmuir*, Copyright (2012) American Chemical Society. (c) Pd 나노입자를 포함하는 나노홀을 가진 그래핀 산화물 복합체와 (e) 수소저장곡선.³³ Reproduced with permission of *ACS Nano*, Copyright (2015) American Chemical Society. (e) Mg를 포함하는 그래핀 산화물 복합체의 수소흡착과 탈착 및 (f) 흡탈착의 가역성.³⁴ Reproduced with permission of *Nat. Commun.*, Copyright (2016) Nature Publishing Group.

K/4 MPa 조건에서 약 4.4 wt%의 수소저장량을 보였다(그림 5b).³¹ 또한, Ni-acetate와 NaBH₄를 이용하여 다양한 함량의 Ni-B alloy가 도핑된 그래핀 산화물을 합성하여 Ni_{0.83}B_{1.09}가 포함된 그래핀 복합체에서 77 K/106 kPa에서 4.4 wt%의 수소가 저장됨을 보고하였다.³² Pd-acetate와 그래핀 산화물 복합체를 만들고 700 W 세기의 마이크로파에 단계적으로 노출시켜 그래핀 산화물에 나노홀(nano-hole)을 만들어주고 그 안에 Pd 나노입자가 포함된 시료를 합성하였다(그림 5 c, d).³³ 이 그래핀 산화물 복합체는 77 K/7.0 MPa에서 5.4 wt%의 수소저장량을 보인다. 그림 5e, f는 metal hydride의 형태를 갖는 Mg와 그래핀 산화물의 복합체와 가역성을 보여주는 그림이다. 6.5 wt%의 수소 저장량을 보이며 수소 흡착 조건은 15 bar/473 K, 탈착 온도는 573 K이다.³⁴ 이 밖에도 Ni를 도핑하여 298 K/60 bar에서 1.18 wt%의 저장량을,³⁵ 인(phosphorous)을 도핑하여 298 K/100 bar에서 2.2 wt%의 저장량을³⁶ 보이는 결과들이 보고되었다.

3. 결론

지금까지 살펴본 바와 같이, 수소와의 반응성이 강한 금속 합금이나 금속수소화물은 너무 높은 결합에너지 때문에 다른 에너지원인 고온을 사용해야 한다는 단점이 있다. 표면적이 넓은 MOF도 수소를 상용화할 수 있는 조건을 만족시키지 못하고 있는 실정이다. 이렇게 수소를 에너지원으로 사용할 수 있도록 하는 연구에 장벽이 나타나고 있을 때, 연구자들은 그래핀이 좋은 수소 저장체가 될 수 있음을 예견하였고

그래핀 산화물을 이용한 다양한 연구들이 진행되고 있으며, 수소와 결합에너지가 높은 물질로 이루어진 나노입자와 그래핀 산화물의 복합체들을 이용하여 점점 DOE가 제시한 기준에 다가가고 있다. 또한 그래핀을 이용한 나노케이지를 제작한다면 DOE의 기준을 넘어서는 수소저장량을 가질 수 있다는 희망적인 연구결과도³⁷ 보고되었다. 다시 기지개를 펴는 수소저장 관련 연구들로 미루어보아 곧 수소를 에너지원으로 사용하는 희망적인 미래가 펼쳐질 것으로 예상된다.

참고문헌

1. U. Eberle, M. Felderhoff, and F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 6608 (2009).
2. S. K. Bhatia, and A. L. Myers, *Langmuir*, **22**, 1688 (2006).
3. R. C. Lochan, and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1357 (2006).
4. T. Yildirim, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 175501 (2005).
5. H. Lee, W. I. Choi, and J. Ihm, *Phys. Rev. Lett.*, 056104, (2006).
6. M. L. Trudeau, *MRS Bull.*, **24**, 23 (1999).
7. H. Imamura, K. Masanari, M. Kusahara, H. Katsumoto, T. Sumi, and Y. Sakata, *J. Alloys Comp.*, **386**, 211 (2005).
8. K.-J. Jeon, H. R. Moon, A. M. Ruminski, B. Jiang, C. Kisielowski, R. Bardhan, and J. J. Urban, *Nat. Mater.*, **10**, 286 (2011).
9. B. Bogdanovic, M. Felderhoff, S. Kaskel, A. Pommerin, K. Schlichte, and F. Schüth, *Adv. Mater.*, **15**, 1012 (2003).
10. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, *Nature*, **423**, 705 (2003).

11. S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
12. G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 191 (2008).
13. M. T. Kapelewski, S. J. Geier, M. R. Hudson, D. Stück, J. A. Mason, J. N. Nelson, D. J. Xiao, Z. Hulvey, E. Gilmour, S. A. FitzGerald, M. Head-Gordon, G. M. Brown, and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 12119 (2014).
14. M. Pzepka, P. Lamp, and M. A. de la Casa-Lillo, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10894 (1998).
15. S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, and G. Seifert, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **102**, 10439 (2005).
16. R. S. Aga, C. L. Fu, M. Krčmar, and J. R. Morris, *Phys. Rev. B*, **76**, 165404 (2007).
17. I. Cabria, M. J. López, and J. A. Alonso, *Phys. Rev. B*, **78**, 075415 (2008).
18. C. Ataca, E. Aktürk, S. Ciraci, and H. Ustunel, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 043123 (2008).
19. C.-S. Liu and Z. Zeng, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 123101 (2010).
20. F. Shayeganfar and R. Shahsavari, *Langmuir*, **32**, 13313 (2016).
21. C. Ataca, E. Aktürk, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B*, **79**, 041406(R) (2009).
22. Z. M. Ao, Q. Jiang, R. Q. Zhang, T. T. Tan, and S. Li, *J. Appl. Phys.*, **105**, 074307 (2009).
23. P. Reunchan, and S.-H. Jhi, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 093103 (2011).
24. B. H. Kim, W. G. Hong, H. Y. Yu, Y.-K. Han, S. M. Lee, S. J. Chang, H. R. Moon, Y. Jun, and H. J. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 1480 (2012).
25. B. H. Kim, W. G. Hong, H. R. Moon, S. M. Lee, J. M. Kim, S. Kang, Y. Jun, and H. J. Kim, *Inter. J. Hydrogen Energy*, **37**, 14217 (2012).
26. J. W. Burrell, S. Gadipelli, J. Ford, J. M. Simmons, W. Zhou, and T. Yildirim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 8902 (2010).
27. Z. Jin, W. Lu, K. J. O'Neill, P. A. Parilla, L. J. Simpson, C. Kittrell, and J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **23**, 923 (2011).
28. S. H. Aboutaleb, S. Aminorroaya-Yamini, I. Vevirkovets, K. Konstantinov, and H. K. Liu, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 1439 (2012).
29. L. Wang, K. Lee, Y.-Y. Sun, M. Lucking, Z. Chen, J. J. Zhao, and S. B. Zhang, *ACS Nano*, **3**, 2995 (2009).
30. W. G. Hong, B. H. Kim, S. M. Lee, H. Y. Yu, Y. J. Yun, Y. Jun, J. B. Lee, and H. J. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 7594 (2012).
31. V. B. Parambath, R. Nagar, and S. Ramaprabhu, *Langmuir*, **28**, 7826 (2012).
32. Y. Wang, C. X. Guo, X. Wang, C. Guan, H. Yang, K. Wang, and C. M. Li, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 195 (2011).
33. R. Kumar, J.-H. Oh, H.-J. Kim, J.-H. Jung, C.-H. Jung, W. G. Hong, H.-J. Kim, J.-Y. Park, and I.-K. Oh, *ACS Nano*, **9**, 7343 (2015).
34. E. S. Cho, A. M. Ruminski, S. Aloni, Y.-S. Liu, J. Guo, and J. J. Urban, *Nat. Commun.*, **7**, 10804 (2016).
35. C. Zhou, J. A. Szpunar, and X. Cui, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 15232 (2016).
36. A. Ariharan, B. Viswanathan, and V. Nandhakumar, *Graphene*, **5**, 39 (2016).
37. S. Zhu and T. Li, *ACS Nano*, **8**, 2864 (2014).