

금속 담지 탄소 재료를 이용한 수소 저장

김우영, 김필, 주지봉, 이종협*

서울대학교, 응용화학부, 환경 재료 및 공정 연구실

Corresponding author*: jyi@snu.ac.kr

Preparation of Metal Deposited Carbon Materials for Hydrogen Storage

Wooyoung Kim, Pil Kim, Jibong Joo, Jongheop Yi*

School of Chemical Engineering, Institute of Chemical Processes, Seoul National University

1. 서론

매장량이 정해져 있는 화석연료는 환경오염을 유발할 뿐 아니라, 에너지 수급의 불균형을 초래하여 국가간 분쟁의 원인이 되고 있다. 세계 각국은 국가 안전 및 경쟁력에서 우위를 차지하기 위해 대체에너지 개발에 박차를 가하고 있으며, 수소는 화석에너지의 위기를 극복할 수 있는 가장 적합한 대체 에너지원으로 거론되고 있다.

수소에너지 개발은 크게 수소의 생산, 수소의 저장 및 운송, 수소의 사용으로 나눌 수 있다. 기존의 수소저장은 액체화 하거나 고압용기를 사용하는 방법이 주로 사용되어 왔으나, 안정성 문제나 부대시설 설치에 소요되는 비용으로 인해 비효율적인 방법이라 할 수 없다. 따라서 낮은 비용으로 안전하고 효과적인 사용을 가능하게 해 줄 저장 매체의 개발은 수소에너지 개발에 필수적이다. 특히, 초소형 에너지원을 필요로 하는 장치와 기계의 발전과 더불어 고성능 저장매체의 개발은 더욱 편리하고 쾌적한 수소에너지 사용을 가능하게 할 것이다.

현재까지 실용화 된 수소저장 매체는 전무하며, 금속수화물, 전이금속산화물, 탄소나노튜브 등의 탄소재료와 같은 물질들에 대한 연구가 진행되고 있다. 탄소 재료 중 탄소나노튜브는 안정성 및 경제성 그리고 효율면에서 상용화에 가장 적합한 수소 저장 매체로 인식되고 있다. 하지만 탄소나노튜브의 높은 수소 저장량을 재현성을 의심받고 있는 실정이며 보다 많은 연구가 필요할 것으로 보인다.

본 연구에서는 현재까지 많은 논란이 되고 있는 탄소나노튜브의 수소저장량을 확인하고 탄소나노튜브 이외의 다른 탄소 재료의 수소 저장 능력을 확인하였다. 탄소 재료의 표면 산화를 통한 기능기 형성을 이용해 금속 담지를 시도하였으며 고압에서 수소 흡착을 수행하였다. Temperature-Programmed-Desorption 방법을 통해 수소 저장량 변화를 관찰하여 고효율의 수소 저장능을 가지는 탄소 재료를 개발하고자 하였다.

2. 이론

본 연구에서 사용된 탄소 재료는 탄소나노튜브와 중형 기공성 탄소 재료이다. 탄소나노튜브의 구조는 그래파이트면이 튜브 형태로 말린 형태이며, 그래파이트와 같이 sp^2 결합을 이루고 있다. 탄소나노튜브의 직경은 나노 미터 스케일로 매우 작으며, 튜브를 이루고 있는 벽이 단일벽일 경우, 단일벽 탄소나노튜브라 불리고, 벽이 여러 겹으로 이루어 졌을 경우, 다중벽 탄소나노튜브라 불린다.

중형 기공성 탄소 재료로는 CMK-3, CMK-5가 사용되었으며, 높은 표면적과 실린더 형태의 균일한 기공 구조와 기공 크기를 가지고 있다.

기존의 연구 결과[1]에 따르면 금속이 탄소나노튜브 표면에 담지되었을 때 수소 저장량의 증가가 나타난다고 보고되고 있는데, 이는 탄소나노튜브의 표면에 금속이 담지되었을 경우, 그래파이트 표면과 금속 사이에 charge transfer가 일어나게 되어 탄소나노튜브의 표면에 charge-induced dipole interaction을 일으키게 되고 이는 화학 결합의 특성을 가지기 때문이라고 알려져 있다. 팔라듐은 위에서 설명한 금속의 특성을 가질 뿐만 아니라, 수소의 투과라는 고유한 특성을 보이므로 본 연구에서는 대상 금속으로 팔라듐을 택하였다.

3. 실험

본 연구에서 사용된 중형 기공성 탄소 재료는 CMK-3, CMK-5 로 문헌에 발표된 내용에 따라 제조하였다.[2,3] 탄소 나노튜브는 대기 조건에서 열처리를 수행하여 비정질 탄소를 제거하였으며 그 후에 질산 처리를 통해 탄소 나노튜브의 합성에 사용된 촉매 금속 입자를 제거하였다. 정제된 탄소 나노튜브와 탄소 재료의 표면에 황산과 질산(부피비 3:1) 용액을 처리하여 카르복실기를 붙이는 과정을 수행하였다.[4] 표면 처리된 탄소 재료와 처리 되지 않은 탄소 재료에 팔라듐을 10 wt.% 담지하였으며, 팔라듐의 전구체로는 $PdCl_2$ 를 사용하였다. 탄소나노튜브와 탄소 재료의 특성을 분석하기 위해, BET, TEM, SEM, XRD 분석을 수행하였다. 수소 저장 실험은 크게 샘플의 환원, 배기, 수소 가압, TPD(temperature programmed desorption) 실험으로 나누어 수행하였다. 금속이 담지된 샘플은 아르곤 조건하에서 수소 기체를 흘린 상태에서 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온한 후, 2시간 동안 환원을 수행하였다. 환원된 샘플은 진공 상태에서 온도를 올려, 배기를 수행하였으며, 고순도 수소를 100 기압으로 가압하여 3시간 동안 유지시켰다. 그 후, 아르곤 조건에서 TPD 실험을 수행하였다.

4. 결론

Fig. 1. 은 질산 처리를 통해 합성시 사용되었던 금속 촉매를 제거한 다중벽 탄소 나노튜브의 SEM 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 촉매로 사용된 금속 입자가 대부분 제거되었음을 확인할 수 있다. Fig. 2. 는 중형 기공성 탄소 재료인 CMK-3의 TEM 사진으로 육각 벌집 모양의 균일한 기공 형태와 크기를 가지고 실린더 형태로 적층되어 있음을 보여준다. 질소 흡탈착 실험 결과 CMK-3의 BET 표면적은 $1270 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 기공 크기는 약 3.5 nm 이다. Fig. 3의 TEM 결과에서 CMK-5 역시 균일한 기공 크기를 가지며 실린더 형태로 배열된 구조를 가짐을 알 수 있다. CMK-5의 BET 표면적은 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$, 기공 크기는 약 3.5 nm 이다. Fig. 4 는 정제된 탄소 나노튜브와 제조된 CMK-3, CMK-5에 팔라듐을 담지하여 수소 저장 실험을 한 결과이다. 중형 기공성 탄소 재료인 CMK-3, CMK-5를 사용하였을 경우, 다중벽 탄소 나노튜브를 사용하였을 때보다 높은 수소 저장 능력을 보이는 것을 알 수 있다. 수소 저장량을 비교해 보면, 팔라듐을 담지하지 않았을 때 탄소 나노튜브의 수소 저장량은 $0.08 \text{ wt.}\%$ 이나 팔라듐을 담지하였을 경우, $0.31 \text{ wt.}\%$ 로 저장량이 증가하였다. CMK-3와 CMK-5의 경우에도 $0.12 \text{ wt.}\%$, $0.11 \text{ wt.}\%$ 에서 팔라듐을 담지하였을 경우, $0.42 \text{ wt.}\%$, $0.38 \text{ wt.}\%$ 로 각각 증가하였다. 탄소 재료에 팔라듐을 담지하였을 경우 수배에 이르는 수소 저장 능력이 향상되는 것을 알 수 있으며 팔라듐이 수소 저장 능력 향상이 효율적인 금속임을 보여준다. 또한 탄소 나노튜브의 표면에 기능기를 붙이고 팔라듐을 담지하였을 경우에는 수소 저장량이 더욱 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

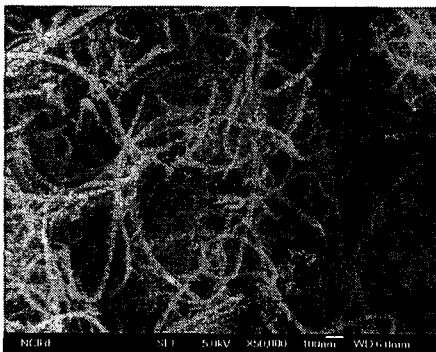


Fig.1. SEM image of MWCNT

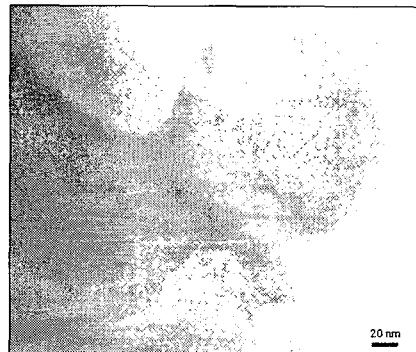


Fig.2. TEM image of CMK-3

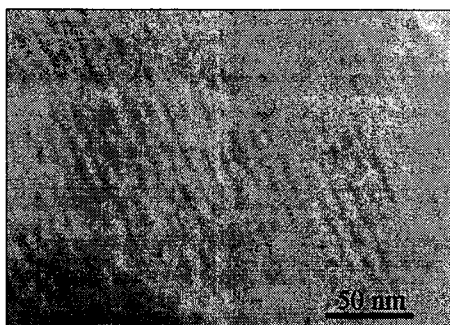


Fig.3. TEM image of CMK-5

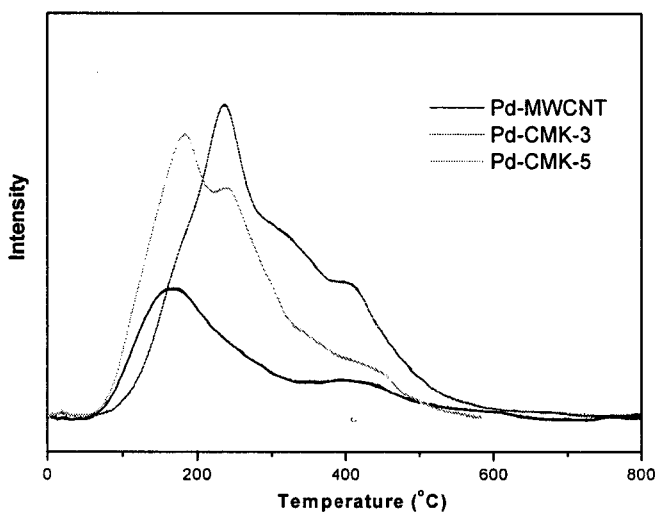


Fig.4. H₂ TPD

5. 참고 문헌

1. George E. Froudakis, "Why Alkali-Metal-Doped Carbon Nanotubes Possess High Hydrogen Uptake", *Nano Letter*, 1(10), 531-533, (2001)
2. Shinae Jun, Sang Hoon Joo, Ryong Ryoo, Michal Kruk, Mietek Jaroniec, Zheng Liu, Tetsu Ohsuna, Osamu Terasaki, "Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure", *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 10712-10713, (2000)
3. Michal Kruk, Mietek Jaroniec, Tae Wan Kim, Ryong Ryoo, "Synthesis and Characterization of Hexagonally Ordered Carbon Nanopipes", *Chem. Mater.*, 15, 2815-2823, (2003)
4. Rongqing Yu, Luwei Chen, Qiping Liu, Jianyi Lin, Kuang-Lee Tan, Siu Choon Ng, Hardy S. O. Chan, Guo-Qin Xu, T. S. Andy Hor, "Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modification", *Chem. Mater.*, 10, 718-722, (1998)