

중형 기공성 탄소 재료를 이용한 수소 저장

김우영, 김필, 주지봉, 김종식, 이종협*

서울대학교, 화학생물공학부, 환경 재료 및 공정 연구실

Corresponding author*: jyi@snu.ac.kr

Hydrogen Storage Using Ordered Mesoporous Carbon Materials

Wooyoung Kim, Pil Kim, Ji Bong Joo, Jongsik Kim, Jongheop Yi*

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

1. 서론

매장량이 정해져 있는 화석연료는 환경오염을 유발할 뿐 아니라, 에너지 수급의 불균형을 초래하여 국가 간 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. 그 중 수소저장은 현재 개발된 수소 저장 매체가 전무하기 때문에 수소를 사용하는데 있어 가장 큰 문제로 인식되고 있다. 기존의 수소저장은 액체화 하거나 고압용기를 사용하는 방법이 주로 사용되어 왔으나, 안정성 문제나 부대시설 설치에 소요되는 비용으로 인해 비효율적인 방법이라 할 수 있다. 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. 기존 연구 결과에 따르면 튜브 형태의 구조를 가지는 탄소 재료는 안정성과 구조적 특성, 가볍다는 특성 등으로 인해 가장 적합한 수소 저장 매체로 인식되고 있다 [1,2]. 그러나 탄소재료를 활용하여 얻어진 수소 저장량은 대부분 시뮬레이션 결과이거나 재현성을 의심받고 있는 실정으로 보다 많은 연구가 필요할 것으로 보인다. 본 연구에서는 규칙성을 가지는 중형기공성 실리카를 주형으로 사용하여 실린더 형태의 기공 구조를 가지는 탄소 재료를 합성하였다. 또한 수소저장에 있어 표면과 구조적 특성이 미치는 영향을 알아보기 위하여 다양한 탄소 전구체를 사용하여 CMK-3와 CMK-5를 제조하였다. 이를 활용하여 고압에서 수소 흡착을 수행하였으며 H₂-Temperature-Programmed-Desorption 방법을 통해 수소 저장량 변화를 관찰하였다.

2. 이론

본 연구에서 사용된 중형 기공성 탄소 재료는 CMK-3와 CMK-5이다. 두 가지 탄소 재료 모두 육각벌집구조를 가지는 실리카 물질인 SBA-15를 주형으로 만들어 진다. CMK-3의 경우 SBA-15의 실린더 내부를 탄소 전구체가 모두 채워 탄소 막대를 이루게 된 후 실리카를 제거시켜 얻어지는 중형기공성 탄소 재료이며 CMK-5의 경우 표면에서 탄소 전구체가 중합되어 탄소 튜브를 만들게 되고 이 후 실리카를 제거시켜 얻어지는 탄소 재료이다. 따라서 CMK-3의 경우 실리카 주형이 제거될 때 생기는 기공 하나만을 가지게 되며 CMK-5의 경우에는 탄소 튜브로 인한 기공과 실리카 주형이 제거될 때 생기는 기공, 즉 서로 다른 두 가지 기공을 가지게 된다. 두 물질 모두 높은 표면적을 가지고 있으며, 균일한 기공 구조와 기공 크기를 가지고 육각 벌집 구조를 이루고 있다.

본 연구에서 사용된 중형 기공성 탄소 재료는 문헌에 발표된 내용에 따라 제조하였으며 탄소 전구체를 각기 변화시켜 사용하였다 [3,4]. 중형 기공성 탄소 재료의 표면특성이 수소 저장에 미치는 영향을 확인하기 위하여 divinyl benzene, furfuryl alcohol, sucrose를 탄소 전구체로 사용하여 CMK-3를 제조하였으며, furfuryl alcohol을 사용하여 CMK-5를 제조하였다. 이를 각각 CMK-3DVB, CMK-3FA, CMK-3Su, CMK-5FA로 부르기로 한다. CMK-3Su의 경우 sucrose 용액에 황산을 촉매로 사용하여 중합하며, 850°C에서 탄화시켰다. 실리카 주형을 제거하기 위하여 묽은 불산용액을 사용하였다. CMK-3FA와 CMK-3DVB는 각각 oxalic acid와 AIBN을 촉매로 제조하였다. 기준 물질로 사용된 탄소나노튜브는 대기 조건에서 열처리를 수행하여 비정질 탄소를 제거하였으며 그 후에 질산 처리를 통해 탄소나노튜브 합성에 사용된 촉매 금속 입자를 제거하였다. 수소 저장 실험은 크게 샘플의 배기, 수소 가압, TPD(temperature programmed desorption) 실험으로 나누어 수행하였다. 샘플은 진공 상태에서 온도를 올려, 배기를 수행하였으며, 고순도 수소를 100 bar로 가압하여 3시간 동안 유지시켰다. 그 후, 아르곤 조건에서 TPD 실험을 수행하였다. 흡착된 수소의 양은 TPD spectrum을 적분하여 계산하였다.

3. 실험

제조된 중형 기공성 탄소 재료와 다중벽 탄소나노튜브의 물리적 특성을 Table. 1에 요약해 놓았다. CMK 탄소 물질은 모두 다중벽 탄소나노튜브보다 높은 표면적을 가지고 있음을 알 수 있으며 특히 CMK-5의 경우 탄소 파이프 내부의 표면적으로 인해 가장 높은 표면적을 가짐을 알 수 있다. CMK-3의 표면적은 탄소 전구체에 따라 각기 다름을 확인할 수 있다. Figure 1의 (a, b)는 CMK-3, (c)는 CMK-5의 TEM 사진으로, 사진에서 볼 수 있듯이 CMK-3의 경우 탄소 막대가 육각벌집구조를 이루고 있으나 CMK-5는 탄소 파이프가 육각벌집구조를 이루고 있음을 확인할 수 있다. Figure 1의 (d)는 다중벽 탄소나노튜브의 SEM 사진으로 전처리를 통해 합성시 사용된 금속 촉매들이 모두 제거되었으며, 탄소나노튜브들이 다발로 존재함을 확인할 수 있다. 제조된 중형기공성 탄소 물질의 수소 저장량을 Table 1에 요약하였다. 제조된 중형기공성탄소 물질들은 모두 다중벽탄소나노튜브 보다 높은 수소 저장량을 보임을 알 수 있다. 기존에 발표된 연구 결과에 따르면 수소 저장량은 탄소 물질의 구조, 표면 특성, 표면적, 미세 기공에 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다[5,6]. 하지만 본 연구결과에서는 표면 특성과 수소 저장량에는 관계가 없음을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 제조된 상이한 표면특성을 가지고 비슷한 표면적을 가지는 CMK-3FA와 CMK-3DVB의 경우 동일한 수소 저장량을 보였기 때문이다. 또한 미세 기공이 수소 저장량에 영향이 미치지 않는 것으로 나타났다. CMK-3와 CMK-5의 수소 저장량은 차이가 있는 것으로 나타났으나 이는 구조적인 영향외에도 표면적 등 다른 영향 역시 존재하므로 탄소 물질의 구조가 수소 저장량에 직접적인 영향을 미친다는 결론을 내기는 어렵다. 이는 보다 많은 연구가 필요할 것으로 보인다. 본 결과에서 가장 주목할 만한 점은 수소 저장량과 표면적과의 관계이다. Figure 2에서 사용된 탄소 물질의 표면적과 수소 저장량과의 관계를 그래프로 나타내었다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 전체 표면적과 수소 저장량은 선형적인 상관관계를 나타냄을 확인할 수 있으며 수소 저장량은 전체 표면적과 밀접한 관계를 가짐을 확인할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 탄소 전구체를 사용하여 중형기공성 탄소 재료를 합성하였으며 이를 활용하여 수소저장실험을 수행하였다. 실험 결과 탄소의 표면 특성과 수소 저장량은 관계가 없음을 확인할 수 있었다. 또한 미세 기공 역시 수소 저장량에 영향을 미치지 않았다. 탄소 물질의 표면적은 수소 저장량과 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었는데, 수소 저장량은 탄소 재료에 선형적인 연관성을 가짐을 알 수 있었다.

Table 1. Physical properties and hydrogen adsorption ratios.

Sample	BET surface area (m ² /g)	Micropore area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Hydrogen adsorption ratio
MWCNT	203	12	1.2	~ 0	1
CMK-3 Su	1270	171	1.2	0.10	4.8
CMK-3 FA	661	177	0.46	0.09	4.1
CMK-3 DVB	678	32	0.49	~ 0	4.1
CMK-5 FA	1954	~ 0	1.56	~ 0	7.7

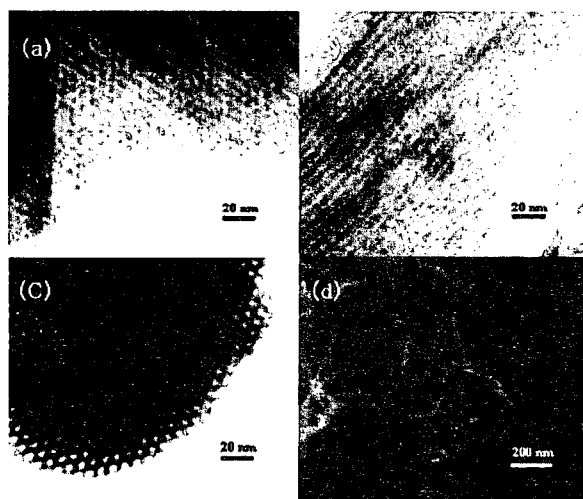


Figure 1. Representative TEM images of CMK-3 (a, b), CMK-5 FA (c) and an FE-SEM image of purified MWCNT (d)

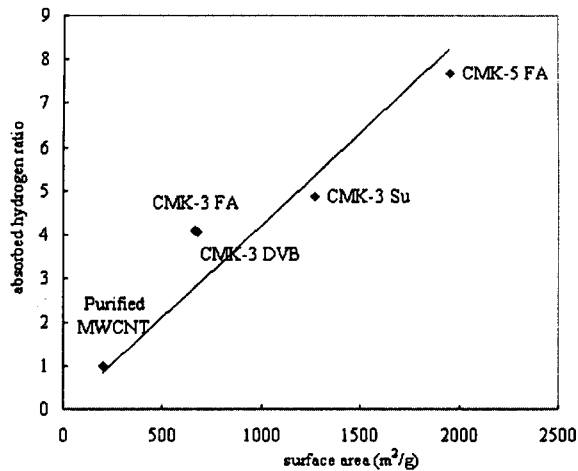


Figure 2. Relationship between surface area and hydrogen adsorption.

5. 참고문헌

1. A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Klang, D. S. Bethune and M. J. Heben, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", *Nature*, 386, 377-379 (1997)
2. P.-x. Hou, Q.-h. Yang, S. Bai, S.-t Xu, M. Liu and H.-m Cheng, "Bulk Storage Capacity of Hydrogen in Purified Multiwalled Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, 106, 963-966 (2002)
3. S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, "Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure", *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 10712-10713, (2000)
4. M. Kruk, M. Jaroniec, T. W. Kim, R. Ryoo, "Synthesis and Characterization of Hexagonally Ordered Carbon Nanopipes", *Chem. Mater.*, 15, 2815-2823, (2003)
5. M. Ritschel, M. Uhlemann, O. Gutfleish, A. Leonhardt, A. Graff, Ch. Täschner, and J. Fink, "Hydrogen storage in different carbon nanostructures", *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2985-2987 (2002)
6. M.G. Nijkamp, J.E.M.J. Raaymakers, A.J. van Dillen, and K.P. de Jong, "Hydrogen storage using physisorption - materials demands", *Appl. Phys. A*, 72, 619-623 (2001)