

활성탄의 기공도와 수소흡착능 사이의 관계

진향교

• 한국화학연구원 응용화학연구부 미세공정기술연구센터

The Relationships between the Porosity of Activated Carbon and Hydrogen Adsorption Capacity

Hangkyo JIN

• Applied Chemistry & Engineering Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 109, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

ABSTRACT

A study is presented of the adsorption capacity of a number of different activated carbons for hydrogen at 100 bar and 298 K. The hydrogen adsorption isotherm was measured by isothermal gravimetric analysis, using a microbalance. The effect of activated carbon's porosity on hydrogen adsorption capacity is surveyed. It is concluded that hydrogen adsorption capacity of activated carbon is lineally increased according to the increase of specific surface area and total pore volume. It seems that microporosity is more contributive than mesoporosity. Most of the adsorbed quantity is due to physical adsorption and chemisorption is negligible. In this work, 0.79 wt.% of hydrogen adsorption capacity is reached.

주요기술용어 : Activated carbon(활성탄), Hydrogen(수소), Adsorption(흡착), Porosity(기공도)

1. 서론

반복사용이 가능한 수소저장방법이 지난 수십년간 활발히 진행되고 있으며 고효율 저중량 수소저장방법의 개발은 이동형 수소연료전지를 실용화하기 위해 해결되어야 할 선행조건으로 알려져 있다. 탄소계 기공소재를 수소흡착재로 이용하여 수소를 저장하는 연구가 최근에 수행되고 있

고 활성탄, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 층간삽입 탄소 등이 주로 관심을 끌고 있다. Strobel 등은 활성탄을 이용하여 125 bar, 296 K 에서 활성탄에 1.6 wt.%의 수소를 흡착하였다¹⁾. Darkrim 등은 singlewalled carbon nanotube를 이용하여 100 bar, 80 K에서 11 wt.%의 수소흡착량을 보고하였다²⁾. Dillon 등도 singlewalled carbon nanotube를 이용하여 4 bar, 300 K에서 5-10%의 수소를 흡착

할 수 있었다고 보고하였다³⁾. 기타 다양한 탄소기 공소재를 이용한 연구가 진행되고 있다. 그러나 분석장비의 오염, 비정상적인 외압 등 수소흡착능의 측정과정에 실수가 발견되고 측정결과의 재현성이 불량하여 기발표된 수소흡착자료들의 신뢰도가 의문시되고 있다⁴⁾.

본 연구에서는 마이크로밸런스를 이용한 중량 감지식 흡착장치를 제작하여 고압에서 수소흡착 실험을 행하였다. 흡착제로는 탄소계 소재 중에서 기공도가 가장 발달되어 있는 활성탄을 선정하여 실사용 조건과 유사할 수 있는 100 bar, 298 K 에서 수소를 흡착시켜 향후 수소저장재료의 개발을 위한 기초 자료를 확보하였으며 수소흡착능과 활성탄의 상관관계를 살펴보았다.

2. 실험

2.1 활성탄 합성

수소흡착능을 측정하기 위한 활성탄 시료로서 상용제품 8종류와 합성한 시료 4 종류이었다. 활성탄을 합성하기 위한 관형반응기에는 길이 1200 mm, 외경 50 mm의 석영 또는 인코넬 재질

의 튜브를 관상전기로 내에 설치하여 사용하였다. 반응기내부에는 반응온도를 측정하기 위하여 열전대를 삽입하였다. 반응전후의 불활성조건은 질소기체로 유지시켰고 AC1, AC2, AC12의 경우 기체 활성화는 이산화탄소를 이용하여 1173 - 1273 K에서 수행하였다. AC3의 화학활성화는 인산을 사용하여 773 K에서 1시간 동안 행하였다.

Table 1에 본 실험에서 사용한 활성탄의 조건을 나타내었다.

2.2 수소흡착능 측정

수소흡착능을 측정하기 위하여 'Robotherm magnetic suspension balance'를 사용하였다. 이 저울은 150 bar 까지 가압이 가능하며 측정범위는 0 - 25 g, resolution은 0.01 mg 이다. 흡착장치에 시료를 가한 후 압력과 중량이 30분 이상 변화가 없을 때까지 충분히 탈기시킨 후 수소흡착능을 측정하였다. 수소는 부스터를 이용하여 120 bar 까지 승압하여 사용하였다. 부스터의 동력은 수소누출시의 점화폭발을 예방하기 위하여 공기구동방식을 택하였다. 흡착온도, 298 K는 실내온도를 298 K로 항온시켜 유지하였다.

Table 1. Activated carbon identification

sample	shape	precursor	maker (brand)
AC1	granule	coconut shell	-
AC2	granule	coal	-
AC3	granule	wood	-
AC4	powder	-	KANSAI (MSP15)
AC5	powder	-	KANSAI (MSP20)
AC6	powder	-	KANSAI (MSC25)
AC7	powder	-	KANSAI (MSC30)
AC8	powder	-	NORIT (A SUPRE EUR)
AC9	powder	-	KURARAY (BP25)
AC10	fiber	phenol	KURARAY (FR25)
AC11	fiber	pitch	OSAKA GAS (FN-200PS20)
AC12	fiber	phenol	-

부력의 영향, 압력계기의 정밀도, 실내온도의 미량 변화 등에 의한 수소흡착능 실험오차는 ± 0.05 wt.% 정도이다.

2.3 기공도 해석

활성탄의 기공도는 'Micromeritics ASAP 2010' 기종을 사용하여 측정된 액체질소온도에서의 질소 등온흡착선으로부터 해석하였다. 비표면적(specific surface area)은 질소흡착량을 BET식으로 해석하여 계산하였고 미세기공부피(micropore volume)과 미세기공면적(micropore surface area)은 Lippens 등이 제안한 t-plot⁵⁾의 y축 절편으로부터 산출하였다. 총기공부피(total pore volume)은 Gurvitch 법칙⁶⁾에 따라 상대압력 0.998에서의 흡착량을 액체질소밀도로 나누어 산출하였다. 외부표면적(external surface area)은 비표면적에서 미세기공면적을 감하여 산출하였고 중기공부피(mesopore volume)는 총기공부피에서 미세기공부피를 감하여 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수소흡착등온선

Fig. 1에 수소흡착등온선을 도시하였다. 수소흡착등온선은 전체적으로는 직선형을 나타내면서 약간 상부로 볼록한 곡선 거동을 보이고 있는데 이 형태는 대기압이하, 77 K에서의 Langmuir형 흡착거동과 대기압이하, 298 K에서의 직선형 거동⁷⁾의 중간형태이다. 이는 흡착온도와 흡착압력의 영향에 의한 것으로 생각된다. 흡착온도의 경우 77 K가 298 K로 상승하면서 수소의 포화압력이 증가하여 상대압력이 감소되었고 흡착압력의 경우 대기압에서 100 bar로 증가하면서 상대압력이 증가하여 결과적으로 중간형태의 흡착등온선을 나타낸 것으로 해석된다.

측정된 최대 수소흡착능을 Table 2에 나타내었다. 100 bar, 298 K에서의 수소흡착능은 활성탄 시료에 따라 0.15 - 0.79 wt.%의 수치를 보여준

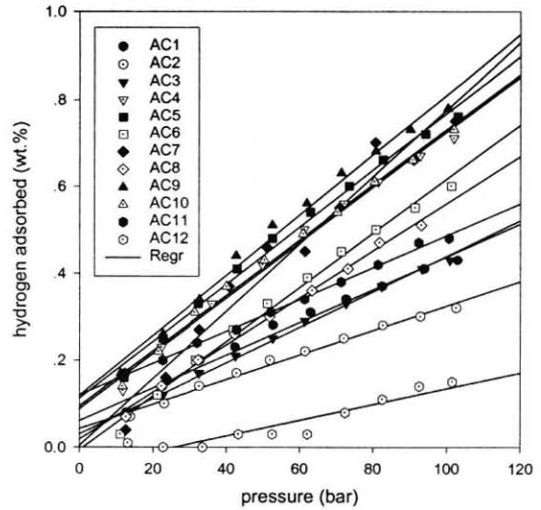


Fig. 1. Hydrogen adsorption isotherm (100 bar, 298 K)

다. 본 실험조건에서의 수소흡착이 물리흡착인지 화학흡착인지를 확인하기 위하여 AC4, AC6 시료를 연속 2회 수소흡착능을 측정하였다. 1차 흡착 시킨 시료를 상온에서 진공 탈기 시킨 후 2차 흡착을 시켰으며, 최대흡착량은 AC4의 경우 1, 2차 각각 0.71 wt.%, 0.69 wt.%로서 실험오차내의 유사한 값을 나타내었다. AC6의 경우도 0.60 wt.%, 0.63 wt.%로서 비슷한 수치를 나타내었다. 화학흡착이 발생할 경우 흡착제와 흡착질간의 결합력이 강하여 상온, 진공의 탈기 조건에서는 탈착이 되지 않으므로 2차흡착량이 1차흡착량보다 감소되어야 한다. 그러나 본 실험에서는 1, 2차 흡착량이 유사한 값을 나타내는 것으로 보아 화학흡착은 미미하고 대부분 물리흡착이 일어난다고 해석할 수 있다. 일반적으로 물리흡착은 비표면적, 기공부피, 기공크기 등의 기공도에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이하에서는 활성탄의 기공물성이 수소흡착능에 끼치는 영향을 살펴보았다.

3.2 표면적과 수소흡착능간의 관계

Fig. 2에 각 시료의 수소흡착능을 비표면적에 대해 도시하였다. 상당한 편차가 있기는 하지만 수소흡착능은 비표면적에 비례하는 거동을 보여

Table 2. Maximum hydrogen adsorption capacity (100 bar, 298K)

sample	hydrogen adsorption capacity (wt.%, measured)
AC1	0.43
AC2	0.32
AC3	0.44
AC4 (first measurement)	0.71
AC4 (second measurement)	0.69
AC5	0.76
AC6 (first measurement)	0.60
AC6 (second measurement)	0.63
AC7	0.75
AC8	0.53
AC9	0.79
AC10	0.73
AC11	0.48
AC12	0.15

준다. 이 현상은 R. Strobel 등이 125 bar, 296 K에서 측정한 결과¹⁾와 M. G. Nijikamp 등이 1 bar, 77 K에서 측정한 결과⁸⁾와 유사한 거동이다. 수소 흡착은 물리흡착이 주도하고 있고 물리흡착은 일

반적으로 비표면적에 비례한다는 사실로부터 이 거동은 이해될 수 있다. 그런데 AC3, AC9 등의 몇몇 시료가 보여주는 바와 같이 수소흡착능이 비표면적과의 비례 거동으로부터 편차가 심한 경우가 있다. 그 편차의 이유는 다양하게 생각될 수 있을 것이다. 우선 표면물성이 달라 수소와의 친화력에 차별성이 있어서 수소흡착능이 차이가 있을 가능성을 생각할 수 있을 것이다. MWNT(multiwalled carbon nanotube)의 경우 단위중량당 수소흡착량은 활성탄보다 4-5배 적은 것을 나타낸다. 그러나 MWNT 상에 흡착된 수소의 표면농도는 활성탄의 경우보다 4-6배 많다는 L. Zhou 등의 실험결과⁹⁾와 SWNT(singlewalled carbon nanotube), 탄소나노섬유, 층간삽입탄소화합물이 활성탄에 비해 비표면적이 작아 전체 수소저장능은 적지만 단위 면적당 수소저장량은 높다는 R. Chahine 등의 보고¹⁰⁾는 표면물성의 영향을 나타낸다. 활성탄의 경우 전구체, 활성화방법 및 조건 등에 따라 표면물성에 다소간의 차이점이 있다고 알려져 있으며 동일한 비표면적을 가

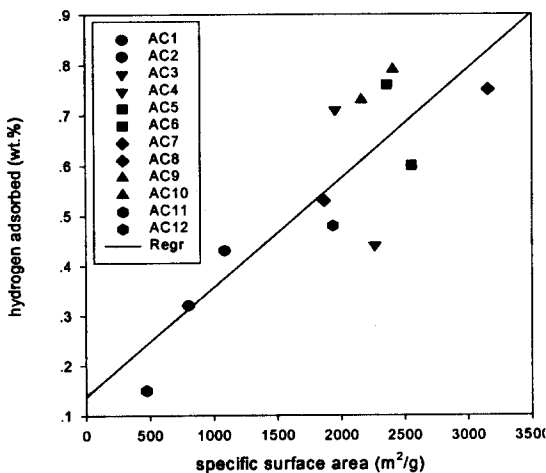


Fig. 2. Hydrogen adsorption capacity vs. specific surface area (100 bar, 298 K)

진다 하더라도 표면물성이 다르면 수소흡착능도 상이할 가능성이 있다. 다음으로는 흡착제의 기공크기가 끼치는 영향이다. 활성탄의 기공직경이 작으면 흡착장이 증첩되어 흡착능이 증가할 수가 있는 장점이 있는 반면에 확산저항이 증가하여 수소의 접근성이 불량해져 흡착능이 감소할 가능성도 생각할 수 있다. 이와 반대로 기공직경이 크면 수소의 접근성은 양호해 지지만 흡착장이 감소되어 흡착력의 감소 및 탈착력의 증가를 생각해 볼 수 있다. 이러한 활성탄의 기공크기영향을 살펴보기 위해 기공크기를 미세기공이하와 중기공 이상으로 나누어 각각 기공이 나타내는 표면에 대해 수소흡착능을 고찰하였다.

Fig. 3에 미세기공표면적이 수소흡착능에 끼치는 영향을 도시하였다. 활성탄의 기공이 대부분 미세기공으로 구성되어 있으므로 비표면적과 미세기공면적과의 차이가 크지 않아 Fig. 3은 Fig. 2와 유사한 현상을 나타낸다.

Fig. 4는 중기공이상의 기공이 나타내는 외부표면적과 수소흡착능간의 관계를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 어떠한 상관 관계를 찾아내기 어려울 정도로 분산된 양상을 보여준다.

Fig. 3과 Fig. 4의 실험결과로 볼 때 수소흡착능과 기공크기간의 상관관계는 중기공 이상의 큰 기공보다는 미세기공 이하의 작은 기공이 보다 확연함을 알 수 있다. 목질계인 AC3를 제외하고는 대부분 시료의 외부표면적이 100 m²/g 이하로서 작기 때문에 흡착능에 대한 기여도가 작다고 생각된다. 본 실험에서는 외부표면과 미세기공표면상의 수소흡착을 분리하여 측정하지 못하여 각각의 수소흡착밀도를 산출할 수 없었다. 그렇지만 총괄적으로 고찰하면 활성탄의 경우 미세기공의 표면적이 비표면적의 대부분을 차지하기 때문에 수소흡착능은 외부표면적 보다는 미세기공표면적에 비례한다고 생각된다.

3.3 기공부피와 수소흡착능간의 관계

흡착제의 비표면적이 1,000 m²/g 이상일 때는 비표면적 수치를 조심스럽게 받아들여야 할 필요가 있다. 비표면적이 1,000 m²/g 이상이라면 기공이 대부분 미세기공으로 이루어져야 하며 미세기

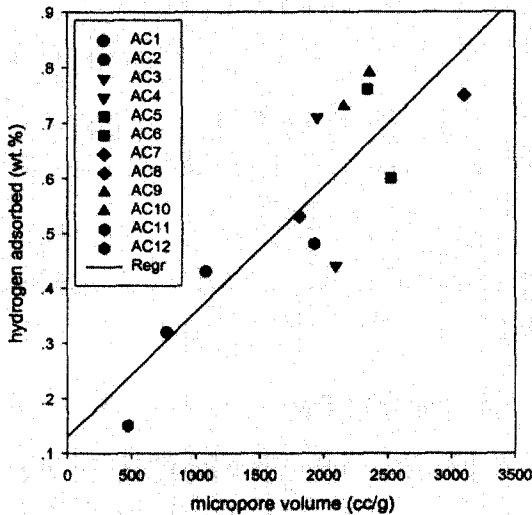


Fig. 3. Hydrogen adsorption capacity vs. micropore surface area(100 bar, 298 K)

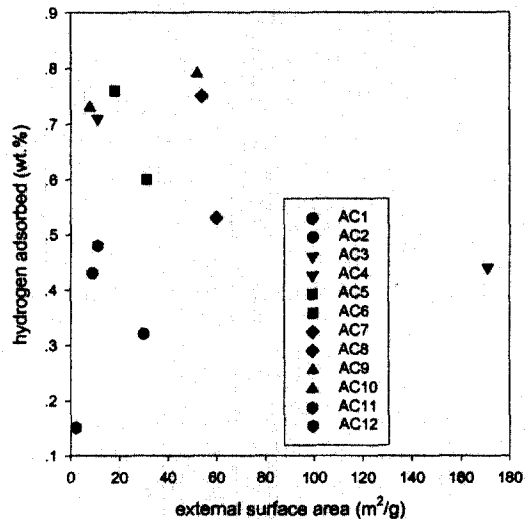


Fig. 4. Hydrogen adsorption capacity vs external surface area(100bar,298 K)

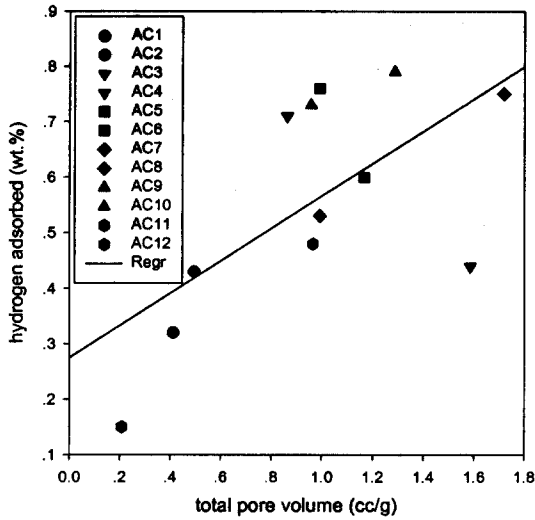


Fig. 5. Hydrogen adsorption capacity vs. total pore volume (100 bar, 298 K)

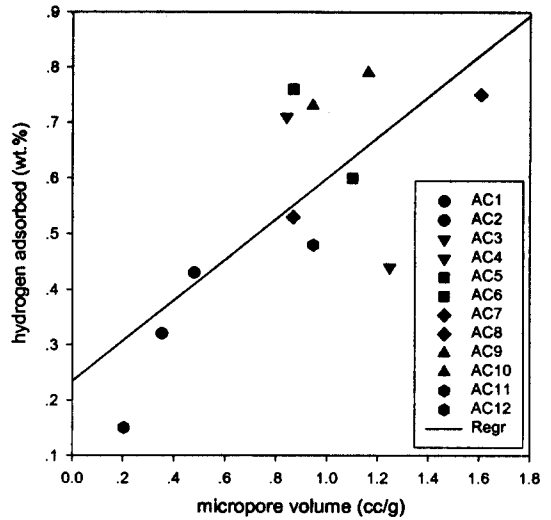


Fig. 6. Hydrogen adsorption capacity vs. micro-pore volume (100 bar, 298 K)

공에서의 흡착은 표면덮음(surface coverage)라기 보다는 기공채움(pore filling) 현상으로 해석되는 것이 바람직하나¹¹⁻¹²⁾ BET식으로 산출한 비표면적은 표면덮음현상을 바탕으로 산출되기 때문이다. 탄소가 흑연형태의 단분자 평면 층으로 펼쳐 있고 그 양면으로 질소가 접근한다고 가정할 때 가능한 이론적인 최대표면적은 2,630 m²/g 이나 그 수치를 초과하는 활성탄이 존재하는 데 본 연구에서도 AC7의 경우 3,258 m²/g 을 나타내고 있다.(단락요망) 따라서 비표면적이 1,000 m²/g 이상일 때는 비표면적보다는 기공부피로 기공도를 평가하는 것이 보다 정확하다고 근자에 알려지고 있다. 본 실험에 사용한 활성탄들은 대부분 비표면적이 1,000 m²/g 이상이므로 상기 관점에서 수소흡착능을 기공부피에 대해 상관성을 살펴 보았다.

총기공부피와 수소흡착능 사이의 관계를 Fig. 5에 도시하였다. 대체적으로 수소흡착능은 총기공부피에 비례하는 추세를 보이고 있다. 활성탄 기공부피의 대부분이 미세기공부피이기 때문에 Fig. 6의 미세기공부피와 수소흡착능의 관계도 Fig. 5와 비슷한 거동을 나타낸다.

수소흡착능과의 상관 관계는 비표면적과 총기공부피가 전반적으로는 직선추세의 유사한 양상을 보여 준다. 그러나 자세히 살펴보면 각각 활성탄의 기공크기분포의 차이에 의해 약간씩 상이함을 보이고 있다. 특히 AC3와 같이 중기공이 발달된 시료는 비표면적의 상관관계와 총기공부피의 상관관계 사이에는 편차가 더욱 심함을 보여주고 있다. 이것은 중기공도의 영향이 표면적보다는 기공부피에 기여하는 정도가 크기 때문이라 생각된다.

중기공부피와 수소흡착능의 상관 관계는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 어떠한 경향을 찾아보기 어려울 정도로 분산되어 있다.

표면적의 경우와 마찬가지로 기공부피의 경우도 중기공부피 보다는 미세기공부피가 수소흡착능에 영향을 끼치는 것으로 생각된다.

3.4 기공채움분율

액체수소의 밀도가 0.070 g/cc 이므로 활성탄의 기공부피중 수소로 흡착된 분율을 기공채움분율(pore filling degree), fa이라 정의한다면 다음 식이 성립된다.

Table 3. Pore filling degree

sample	total pore volume (cc/g)	calculated adsorption capacity (wt.)*	pore filling degree, measured**
AC1	0.50	3.47	0.12
AC2	0.41	2.88	0.11
AC3	1.59	11.10	0.04
AC4	0.86	6.04	0.12
AC5	0.99	6.94	0.11
AC6	1.17	8.16	0.07
AC7	1.72	12.03	0.06
AC8	0.99	6.94	0.08
AC9	1.29	9.00	0.09
AC10	0.96	6.70	0.11
AC11	0.97	6.76	0.07
AC12	0.21	1.45	0.10

(*is calculated from multiplying total pore volume by liquid hydrogen density, 0.070 cc/g.

**is calculated from dividing adsorbed hydrogen quantity by calculated adsorption capacity)

$$\text{수소흡착량(wt.\%)} = 0.07 \times \text{기공부피 (cc/g)} \times fa$$

Table 3에 각 시료의 기공채움분율을 산출하여 나타내었는데 총기공부피중 4-12% 정도만 수소가 흡착되어 채워진 것으로 계산되었다. 흡착온도

를 낮추거나 흡착압력을 높이면 기공채움분율을 증가시킬 수 있을 것이며 Gurvitch 법칙을 적용하여 질소흡착등온선으로부터 산출한 총기공부피가 수소로 100% 채워진다고 가정한다면 수소흡착능은 예를 들면 AC7같은 경우 12 wt.% 정도도 계산상으로는 가능할 것으로 산출되었다.

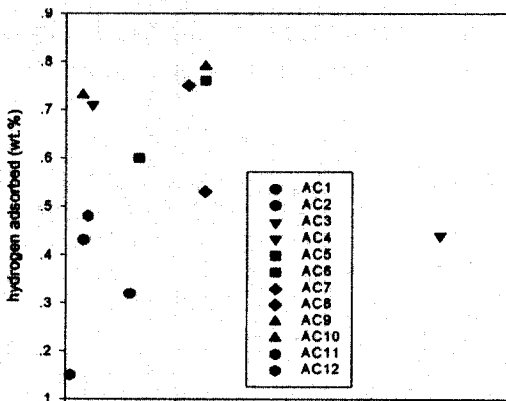


Fig. 7. Hydrogen adsorption capacity vs. meso-pore volume(100 bar, 298 K)

4. 결론

탄소계 수소저장소재를 개발하기 위한 기초연구로서 중량감지식 흡착장치를 제작하여 활성탄의 고압수소흡착능을 0-100 bar, 298 K에서 측정하였으며 그 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 수소흡착등온선은 약간 상부로 볼록하게 편기된 직선형이다.
- 2) 수소흡착은 주로 물리흡착이며 화학흡착은 미미하다.
- 3) 수소흡착능은 비표면적 또는 기공부피에

비례하는 데 중기공보다는 미세기공의 기여도가 크다.

- 4) 수소흡착능과 기공도와의 상관 관계를 보다 명확히 이해하기 위해서는 활성탄의 기공직경 제어 등의 후속 보완 연구가 필요할 것으로 보인다.
- 5) 표면물성개질 등을 통하여 수소흡착량을 증가시키는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 과학기술부 '21세기 프론티어연구개발사업'의 일환으로 수행하였습니다.

참 고 문 헌

- 1) R. Strobel, L. Jorissen, T. Schliermann, V. Trapp, W. Schutz, K. Bohmhammel, G. Wolf, and J. Garche, "Hydrogen adsorption on carbon materials", *J. of Power Sources*, Vol. 84, 1999, pp. 221-224.
- 2) F. Darkrim, D. Levesque, "High Adsorptive Properties of Opened Carbon Nanotubes at 77 K", *J. Power Sources* Vol. 84, 1999, pp. 21-224
- 3) A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes ", *Nature*, Vol. 386, 1997, pp. 377-379.
- 4) Ralph T. Yang, "Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited", *Carbon*, Vol. 38, 2000, pp. 623-626.
- 5) B. C. Lippens and J. H. de Boer, *J. Catalysis*, Vol. 4, 1965, p. 319
- 6) L. Gurvitch, *J. Phys. Chem. Soc. Russ. Vol.* 47, 1915, p. 805.
- 7) 진향교, 정순용 : "활성탄의 수소흡착특성", *응용화학*, Vol. 6, No. 1, 2002, pp. 143-146.
- 8) 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, 2001, pp. 619-623.
- 9) L. Zhou, Y. Zhou, Y. Sun, "A comparative study of hydrogen adsorption on superactivated carbon versus carbon nanotubes", *Int. J. of hydrogen Energy* (in press).
- 10) R. Chahine and P. Benard, "Assessment of hydrogen Storage on Different Carbons", *IEA Task 12: Metal Hydrides and Carbon for Hydrogen Storage 2001*.
- 11) C. Pierce, J. W. Wiely, and R. N. Smith, *J. Phys. Chem.*, Vol. 53, 1952, p.733
- 12) M. M. Dubinin and E. D. Zaverina, *Zhur. Fiz. Khim.* Vol. 23, 1949, p. 1129