Clean Technol., Vol. 29, No. 3, September 2023, pp. 217-226

청정에너지기술

보 문

저온에서 규칙적인 단일벽 탄소나노튜브 배열의 수소 흡착 특성

서양곤*

경상대학교 화학공학과/그린에너지융합연구소
52828 경남 진주시 진주대로 501

(2023년 8월 2일 접수; 2023년 8월 21일 수정본 접수; 2023년 8월 22일 채택)

Adsorption Characteristics of Hydrogen in Regular Single-Walled Carbon Nanotube Arrays at Low Temperature

Yang Gon Seo*

Department of Chemical Engineering/RIGET, Gyeongsang National University,
501 Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongnam 52828, Korea

(Received for review August 2, 2023; Revision received August 21, 2023; Accepted August 22, 2023)

요 약

본 연구에서는 grand canonical 몬테카를로 전산모사 방법을 이용하여 정사각형 배열을 가지는 단일벽나노튜브에서 나노튜브의 직경과 가장 가까운 튜브들 사이의 거리의 함수로써 수소의 흡착특성을 연구하였다. 그리고 동일한 직경과 간격을 가지는 삼각형 배열을 이용하여 기하학에 대한 영향도 연구하였다. 수소-탄소 그리고 수소-수소의 인력은 단거리 인력의 경우 Lennard-Jones 포텐셜을 사용하였고, 수소-수소의 경우는 정전기적 인력을 저온에서의 양자효과를 고려하기 위해 추가하였다. 194.5 K에서 큰 직경을 가지는 단일벽나노튜브의 경우 Type I과 넓은 간격을 가지는 나노튜브의 경우 흡착과 탈착과정에서 Type IV의 흡착 등온선이 관찰되었다. 200 bar에서 단일벽나노튜브의 중량 수소저장 능력은 미국 에너지부의 목표치에 도달하거나 초과하였다. 그러나 부피 수소저장 능력은 목표치의 약 70%에 해당하였다. 77 K에서는 단일층 형성과 이후 응축 단계가 따르는 두 단계의 흡착이 관찰되었다. 수소는 나노튜브의 내부 표면, 외부 표면, 관 내부의 공간 그리고 나노튜브 다발 사이의 틈새 채널의 순서로 흡착하였다. 1 bar 이하에서도 여러 가지 직경과 간격을 가지는 탄소나노튜브는 중량 그리고 부피 저장 능력이 모두 목표치를 초과하였다.

주제어 : 수소저장, 단일벽 탄소나노튜브, 저온흡착

Abstract : The amount of hydrogen adsorbed in arrays of single walled carbon nanotubes (SWNTs) was studied as a function of nanotube diameter and distance between the nearest-neighbor nanotubes on square arrangements using a grand canonical Monte Carlo simulation. The influence of the geometry of a triangle array with the same diameters and distances was also studied. Hydrogen-carbon and hydrogen-hydrogen interactions were modeled with Lennard-Jones potentials for short range interactions and electrostatic interactions were added for hydrogen-hydrogen pairs to consider quantum contributions at low temperatures. At 194.5 K, Type I isotherms for large-diameter SWNTs and Type IV isotherms without hysteresis between adsorption and desorption processes for wider tube separations were observed. At 200 bars, the gravimetric hydrogen storage capacity of the SWNTs was reached or exceeded the US Department of Energy (DOE) target, but the volumetric capacity was about 70% of the DOE target. At 77 K, a two-step adsorption was observed, corresponding to a monolayer formation step followed by a condensation step. Hydrogen was adsorbed first to the inner surface of the nanotubes, then to the outer surface, intratubular space and the interstitial channels between the nanotube bundles. The simulation indicated that SWNTs of various diameters and distances in a wide range of configurations exceeded the DOE gravimetric and volumetric targets at under 1 bar.

Keywords : Hydrogen storage, Single-walled carbon nanotubes, Cryo-adsorption

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ygseo@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1785; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2023.29.3.217 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licences/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

수소는 지구에서 가장 풍부한 원소 중 하나이며, 높은 에너지 밀도를 가지고 있어서 작은 부피에 많은 에너지를 저장할 수 있다. 또한 지역적 편중이 없는 보편적인 에너지원으로 온실가스 배출이 적어 친환경적이며, 재생 가능한 에너지원과 결합이 가능한 장점을 가지고 있다[1,2]. 우리나라는 석유, 석탄 가스 등 탄소기반 에너지를 중심으로 하고 이들 원료의 대부분을 수입에 의존하고 있는데 반해, 수소는 다양한 방식으로 국내 생산이 가능해 에너지를 자립할 수 있어 신재생 에너지원으로써 관심이 점점 높아지고 있다. 그러나 수소에너지는 기술적 난이도가 높고, 수소를 안정적이고 경제적으로 공급하기 위해서는 생산, 운송과 저장, 활용, 안전 등 전과정에 대한 종합적인 검토와 분석이 필요하다[3]. 이들 가치사슬(value chain) 중에서 수소저장은 미래의 수소경제(hydrogen economy)에서 결정적으로 누락된 링크 중 하나이다. 운송 수단의 적용을 위해서 미국 에너지부(Department of Energy, DOE)는 대기 온도에서 승용차용 연료전지를 위한 수소저장 시스템의 용량 최종 목표로서 6.5 wt%와 50 kg H_2 m^{-3} (560 (STP) v/v)을 제시하고 있다[4]. Table 1에 DOE에서 제안한 목표를 정리하여 나타내었다. 이 경우 압력은 특정되지 않았지만, 연구를 위한 공칭 압력은 100 atm이다[5]. 또한 경량 승용차에 앞서 연료전지 기술이 광범위하게 상업화를 달성할 것으로 예상되는 초기 또는 단기 전기 응용분야에는 1) 통신 타워, 비상 서비스 및 기본 인프라(예: 상하수도 펌프)용 백업 전원과 같은 고정 전원, 2) 개인 노트북 배터리 충전기, 휴대용 발전기 세트 또는 모바일 조명과 같은 휴대용 전원 그리고 3) 지게차, 팔레트 잭, 공항 수화물 등의 자재 취급 장비와 같은 세 가지 분야가 포함될 수 있다[4].

수소저장 방법은 고체, 액체 그리고 기체저장으로 나눌 수 있으며, 이는 운송 방법과 매우 밀접한 관계를 가지고 있다. 일반적으로 액체와 기체저장은 수소의 물리적 상태를 수정하여 적용하며, 고체저장은 다시 다공성 고체로의 물리흡착(physisorption), 호스트 금속의 틈새 부위(interstitial sites)로 흡수, 착합물(complex compounds) 형성 그리고 금속 및 물과의 복합체 형성 등으로 분류할 수 있다[6,7]. Table 2에 여러 가지 수소저장 방법에 대한 비교를 나타내었다. 액화 수소의 밀도는 약 70.8 kg m^{-3}이므로 액체 상태로 수소를 저장하는 경우 기체 수소에 비해 부피를 약 800분의 1로 감소시킬 수 있어 동일 압력에서 기체 수소 대비 800배의 체적 에너지 밀도를

Table 1. Technical system targets for hydrogen storage in light-duty fuel cell vehicles by the US DOE [4]

Storage parameter	Units	2020	2025	Ultimate
System gravimetric capacity: Usable specific-energy from H_2	wt% (kWh kg^{-1})	4.5 (1.5)	5.5 (1.8)	6.5 (2.2)
System volumetric capacity: Usable energy density from H_2	kg H_2 m^{-3} (kWh L^{-1})	30 (1.0)	40 (1.3)	50 (1.7)
Durability/Operrability: Min/max delivery temperature Min/max delivery pressure	 °C bar (abs)	 -40/85 5/12	 -40/85 5/12	 -40/85 5/12

Table 2. Comparison between the various hydrogen storage methods

Parameters	Compressed gas storage	Liquefied storage	Chemical storage	Physisorption by porous materials
Usable specific-energy (wt%)	13	Varies	< 18	20
Usable energy density (kg m^{-3})	< 40	70.8	150	20
Temperature (K)	273	20.6	373 ~ 573	Varies
Pressure (bar)	800	1	1	100
Advantages	Light weight, highly beneficial for fuel purpose, occupies smaller space and energy effective	Efficient in energy density, long term hydrogen storage	Efficient in energy density, long term hydrogen storage	Fully reversible process, no accumulation of impurities, fast cycle life and refilling time
Disadvantages	Requires high-pressure cylinder, inefficient in energy density	Requires compressed tanks, suffers from large energy loss due to liquefaction and boil off process and high tank cost	Reacts with moist air, absorption of impurities, lack of reversibility, desorption at elevated temperature and slow kinetics of dehydrogenation	Clustering problem, requires low temperature or high pressure and shows weak interaction with the H_2 molecule

갖게 된다. 또한 액화 수소는 대기압에서 저장이 가능하고 저장용기의 안정성 부분에서 장점이 있으며, 낮은 온도로 기존 고압 기체 수소에 비해 폭발 위험성이 낮다. 따라서 단위 부피, 단위 무게 당 에너지 저장밀도가 높고, 활용을 위해서는 다른 공정이 필요 없이 단순기화만으로 즉시 활용이 가능하다는 장점이 있다. 그러나 수소를 액화하는데 극저온(cryogenic), 즉 20.6 K를 유지해야 하므로 이에 대한 비용이 높고, 충전시 자연 증발에 의한 손실이 발생하는 문제를 가지고 있다[6,8]. 수소저장 방식 중 압축 수소저장은 현재까지 가장 성숙한 기술로 인정받고 있다. 압축 수소는 다른 기술들에 비해 기체 수소 형태로 저장하여 상대적으로 단순하고 빠른 충전이 가능하여 모빌리티 시스템의 수소저장 방안으로 고려되고 있다. 이 때 수소를 300 ~ 800 기압까지 압축해 제한된 압력용기에 저장하는 방식이다. 따라서 압력용기는 초고압을 견딜 수 있는 구조이어야 하며, 기체 수소를 고압상태로 저장하는 과정에서 열 발생이 수반되는 단점이 있다[6]. 고체 저장은 수소를 고체 물질의 내부 또는 표면에 높은 압력에서 저장하고 필요시 저장된 수소를 재방출하여 사용하는 방법이다. 고체 수소저장은 무게당 수소 저장 밀도가 낮아 무게가 중요 요소인 모빌리티에 적용하는 것은 한계가 있었다. 최근 재생에너지의 확대 및 에너지 그리드의 효율화가 중요해짐에 따라 정치형 대규모 및 장기 에너지 저장의 필요성이 대두되면서 관심을 받기 시작하였다. 금속 수화물 기반 수소저장은 상온에서 고순도 수소를 높은 체적 밀도로 높은 안전성을 저장할 수 있다는 장점이 있으나, 낮은 수소의 질량 밀도와 피독, 열화현상이 발생할 수 있다[6,8].

최근 효율적이고 실용적인 수소 저장 시스템의 구현이 주요 과제가 되면서 다공성 고체를 이용한 극저온 흡착(cryo-adsorption)이 관심을 받고 있다[6-11]. 이 시스템으로의 적용 가능성에 주목을 받는 다공성 고체는 금속 유기 구조체(metal organic frameworks, MOFs)와 탄소 기반 흡착제인 나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)와 탄소섬유(carbon fibers, CFs) 등이 포함된다[9]. 높은 표면적을 가지는 흡착제를 이용한 극저온 흡착과 압축에 의한 수소저장은 20.6 K에서 액화한 액체수소 저장보다 낮은 온도인 77 K와 700 bar에서 압축하는 순수한 압축 수소 저장보다 낮은 100 ~ 150 bar에서 수행이 가능한 장점이 있다. 특히 탄소계 흡착제는 다른 흡착제보다 분자량이 낮아 상대적으로 가벼운 시스템을 구성할 수 있다는 장점이 있다. 1985년 Kroto와 Smalley가 탄소의 동소체인 풀러렌(fullerene, 탄소 원자 60개가 모인 것: C60)을 처음으로 발견한 이후[12], Iijima가 전기방전시 흑연 음극상에 형성된 탄소 덩어리를 투과 전자 현미경으로 분석하는 과정에서 CNTs를 발견하였다[13]. 이후 나노기술, 전기공학, 광학 및 재료공학 등 다양한 분야에서 유용하게 쓰일 수 있음이 알려졌다. 특히 열전도율 및 기계적, 전기적 특성이 매우 특이하여 다양한 구조 물질의 첨가제로도 응용되고 있다.

CNTs는 활성탄과 같이 큰 비표면적과 기공부피를 갖고 있어 물리흡착 성능이 우수하기 때문에 수소와 같은 작은 기체분자의 흡착에 활용이 가능하다. 또한 구조가 잘 규명되어 있기 때문에 CNTs에 대한 흡착특성 연구결과는 흡착제로서의 응용가능성을 판단하는 목적과 다른 복잡한 흡착 현상을 밝히는 데 중요한 자료로 활용할 수 있다. 본 연구에서는 단일벽 탄소나노튜브(single walled nanotubes, SWNTs)의 규칙적인 묶음(bundle)으로의 77 K와 194.5 K의 낮은 온도에서 수소의 흡착 특성에 대한 연구를 수행하였다. 이를 위해 SWNTs의 정사각형의 배열(array)에서 내부 직경(internal diameter)과 튜브들에 의해 성형된 틈(interstitial channel)의 크기를 변화시키면서 grand canonical Monte Carlo(GCMC) 방법을 활용하여 평형 흡착에 대한 전산모사를 수행하였다. 또한 비교를 위해 정삼각형 배열에 대해서도 흡착 연구를 수행하였다.

2. 기공 모델 및 계산 방법

2.1 단일벽 탄소 나노튜브와 수소 모델

SWNTs는 흑연 시트를 말아서 구성하는 원통형 구조를 가진다. 흑연 시트는 armchair 또는 sawtooth 모드로 구성할 수 있으며, 본 연구에서는 armchair 모드로 구성하였다. 이 경우 구성되는 armchair의 수에 따라 특정 직경의 SWNTs가 구성 가능하며, sawtooth 모드로 구성할 경우 다른 크기의 직경을 가지는 SWNTs의 구성이 가능하다. 탄소 시트는 탄소원자가 각각 1.42 Å 간격으로 벌집(honeycomb) 모양으로 구성된다. Figure 1에 정사각형 배열의 모든 나노튜브가 축방향으로 완벽하게 정렬되는 SWNTs를 나타내었다. SWNTs의 직경, D_s는 나노튜브의 정반대 외부 표면에 있는 탄소원자의 중심 간의 거리로 정의된다. 나노튜브 배열 간의 간격, l_g는 두 이웃한 나노튜브의 외부 표면에 있는 탄소원자 중심간의 최소 거리로 정의된다. SWNTs는 제조될 때 자연적으로 두 끝부분이 막혀있으나(capped), 나노튜브의 파괴없이 막혀있는 끝부분을 제거할 수 있고 나노튜브 내부 표면 역시 기체 흡착에 활용될 수 있다[14,15]. 한편 또 다른 배열로써 밀폐 또는 육각형 패킹 배열(hexagonal packing arrangement)로써 정삼각형 배열이 가능하며, 본 연구에서 정사각형 배열과 비교를 위해 몇 가지 모델에 대해 전산모사를 수행하였다. 삼각형 모델에서는 정사각형 배열보다 나노튜브의 패킹 밀도는 크지만 틈 간의 공간은 적은 구조를 가진다.

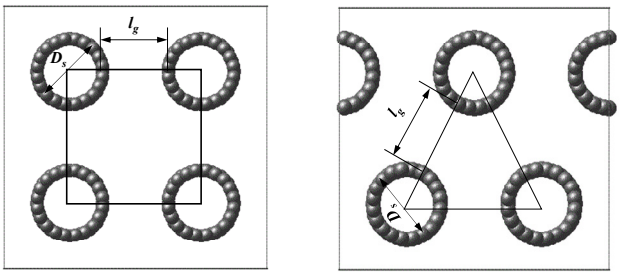

Figure 1. The model square (a) and triangle (b) arrays of single walled carbon nanotubes used in the molecular simulations: D_s is the diameter of the nanotube and l_g is the distance between centers of carbon on two adjacent nanotubes.

Table 3. Lennard-Jones parameters used in this work

Molecule	Site	σ (Å)	ε/κ (K)	q_i (e)	Bond length (Å)	Ref.
Carbon	C	3.40	28.0	-	$\ell_{C\text{-}C}$ = 1.42	[18, 19]
Hydrogen	H	2.958	36.7	0.468	$\ell_{H\text{-}H}$ = 0.74	[16, 17]
	COM[1)]	0.0	0.0	-0.936		

1) COM : center of mass

Table 4. SWNT models used in this work and calculated physical properties

Model	Array	D_s [Å]	l_g [Å]	V_S [Å^3]	ε_m
20s078	Square	15.66	7.83	1.13×10^5	0.460
20s156	Square	15.66	15.66	2.01×10^5	0.697
20s234	Square	15.66	23.49	3.13×10^5	0.806
20s313	Square	15.66	31.32	4.51×10^5	0.865
28s156	Square	21.92	15.66	2.89×10^5	0.704
36s156	Square	28.18	15.66	3.93×10^5	0.720
20t156	Triangle	15.66	15.66	1.87×10^5	0.675
20t313	Triangle	15.66	31.32	4.11×10^5	0.852

수소는 일반적으로 전하가 없는 구형의 1LJ(Lennard-Jones)을 적용하여 사용하였으며, GCMC 전산모사에 의한 계산에는 전체 포텐셜 에너지에 비해 양자효과(quantum effect)가 실온에서는 5% 이하인 것으로 보고되었다. 최근 낮은 온도, 즉 100 K 이하에서는 양자효과가 중요함이 알려졌다. 특히 수소의 정상 끓는 점 부근(약 20 K)에서는 두 모델 간에는 큰 차이를 나타내고, 질소의 정상 끓는점인 77 K에서도 양자효과가 약 20% 공헌하는 것으로 보고되었다[16,17]. 따라서 본 연구에서는 수소는 두 수소원자의 중앙에 질량중심(center of mass, COM)이 있고 여기에 하나의 전하와 수소원자에 각각 전하를 가지는 두 개의 전하가 위치하는 엄격한(rigid) 2LJ 모델을 적용하였다. 본연구에서 구성한 SWNTs 모델과 계산된 물리적 특성을 Table 3에 나타내었다.

2.2 계산 방법

몬테카를로(Monte Carlo) 방법은 다른 접근 방법의 사용이 어렵거나 불가능한 경우 물리적 또는 수학적 문제에 자주 사용할 수 있는 방법이다. MC 방법 중 GCMC 방법은 흡착하는 기체에 대한 일정한 화학 포텐셜(chemical potential, μ), 기공부피(V) 그리고 온도(T)에서 흡착질의 입자 수가 고정되어 있지 않은 열린계로 이루어진 통계역학에 기초를 두고 평형 흡착량 계산에 가장 널리 사용되는 분자 전산모사 방법 중 하나이다. 흡착량 계산에는 입자의 생성(creation), 삭제(destruction), 이동(move) 단계의 세 가지로 구성하였다. 세 가지 시도는 동일한 확률로 각각 수행되었으며, 이동 단계에서 Euler 회전(rotation) 과정을 추가하여 수행하였다. 계산과정에서 초기 5×10^6 배치(configuration)는 무작위성을 배제하기 위하여 버리고, 다음의 1×10^7 배치의 평균 값을 계산하여 주어진 온도와 압력에서의 평형 상태에서 흡착된 분자 수를 구하였다. 온도가 100 K 이하인 경우 분자의 운동성이 상대적으로 낮기 때문에 계산 과정은 2배를 수행하였다. 흡착 등온선의 최초 계산의 10개의 분자를 무작위로 배치하여 시작하였고, 계산의 마지막 분자 배치는 다음 압력에서의 초기 배치로 사용하였다. GCMC에 의한 흡착량 계산은 온도는 질소의 정상 끓는 점인 77 K와 이산화탄소의 승화점인 194.5 K를 선정하여 흡착과 탈착 과정에 대해 계산을 수행하였다. 본 연구에서는 전산모사 부피 내에 많은 탄소원자들이 존재하는 SWNTs와 같은 경우 수소원자와 각 탄소의 상호작용 계산에 많은 시간이 소요된다. 따라서 효율적인 계산을 위하여 전산모사 부피를 0.25 Å보다 작은 cell로 나누고 각 꼭지점에서 미리 계산된(pre-tabulated) 포텐셜 값을 이용하여 내삽을 통하여 포텐셜을 계산하였고, 이 경우 내삽을 통한 계산결과와 연속적인 계산 결과와 큰 오차를 나타내지 않는다[20]. 또한 입자 생성 단계를 효율적으로 수행하기 위해 부피 내에 존재하는 탄소원자가 차지하고 있는 자리는 계산 초기에 고체점(site)으로 구분하여 고체가 존재하지 않는 빈자리에서 입자 생성 단계가 수행되도록 하여 가능한 빠르게 평형에 도달하도록 하였다.

원자 중심 간의 거리가 r 떨어져 있는 원자 i와 원자 j 사이의 포텐셜 에너지는 결합되지 않은(nonbonded) 두 원자 사이의 상호작용을 나타내는 12-6 Lennard-Jones 식과 정전기(electrostatic) 인력에 의한 상호작용을 나타내는 Coulomb 식을 포함하는 Equation (1)에 따라 계산하였다.

$$\Phi_{ij}(r)=4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{6}\right]+\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{q_iq_j}{r} \quad (1)$$

Equation (1)의 우변 두 번째 항인 Coulomb 상호작용은 장거리(long range) 상호작용을 고려한 것이고, 본 연구에서는 SWNTs와 수소 간의 인력에는 탄소원자가 전하를 가지는 입자가 아니기 때문에 계산에 활용되지 않았고, 수소와 수소의 상호작용 계산에는 양자효과에 대한 공헌을 계산하기 위해 적용

하였다. 일반적으로 Coulomb 상호작용의 계산에 Ewald sum 방법이 많이 사용되나 계산에 많은 시간이 소요된다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 몬테카를로 방법과 분자 동력학 방법에 적용이 가능한 damped shifted force (DSF) 포텐셜을 나타내는 Equation (2)를 적용하였다[21].

$$\Phi_{DSF}(r)=q_iq_j\left[\frac{\mathrm{erfc}(\alpha r)}{r}-\frac{\mathrm{erfc}(\alpha r_c)}{r_c}+\left(\frac{\mathrm{erfc}(\alpha r_c)}{r_c^2}+\frac{2\alpha}{\pi^{1/2}}\frac{\exp(-\alpha^2r_c^2)}{r_c}\right)(r-r_c)\right] \quad (2)$$

한편 혼합 성분에 대한 σ_{ij} 및 ϵ_{ij} 매개변수는 Equation (3)의 Lorenz-Berthelot 법칙에 따라 계산하였다.

$$\sigma_{ij}=\frac{\sigma_{ii}+\sigma_{jj}}{2},\quad \epsilon_{ij}=\sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 절대, 과잉 그리고 순 흡착량

지난 수십 년간의 연구에도 불구하고 다공성 기공을 가지는 흡착제에서 절대(absolute), 과잉(excess) 그리고 순(net) 흡착량의 정의는 혼돈되고 이들 사이의 관계가 명확하게 밝혀지지 않았다. 최근 이들 사이의 변환 과정이 상당한 차이를 나타내는 높은 압력에서 약하게 흡착하는 기체 즉 수소 분자와 같은 계등에서 이들의 관계에 대한 관심이 증가하였다[10,22-23]. 따라서 열역학적으로 일관된 흡착에 대한 정확한 거시적 모델의 개발은 계에 대한 명확한 정의에서 출발한다. 기공의 부피를 포함하는 다공성 흡착제의 부피, V_S로 정의된 계 내에 n_A 몰의 흡착질(adsorbate)이 존재한다면 절대 흡착량, q^{abs}은, 과잉 흡착량, q^{ex} 그리고 순 흡착량, q^{net}은 Equation (4) ~ (6)과 같이 각각 정의된다[22-24].

$$q^{abs}=\frac{n_A}{V_S} \quad (4)$$

$$q^{ex}=q^{abs}-\frac{V_S-V_{na}}{V_S}\frac{P}{zRT}=q^{abs}-\epsilon_m\frac{P}{zRT} \quad (5)$$

$$q^{net}=q^{abs}-\frac{P}{zRT} \quad (6)$$

여기서 V_{na}는 접근불가(non-accessible) 부피를 나타내며, 이에 대한 정의 및 계산 방법은 Seo[24]에 자세히 나타나 있다.

일반적인 부피 측정법에 의한 흡착량 측정 장치와 Gibbs 과잉 그리고 순 흡착량에 대한 개략도를 Figure 2에 나타내었다. 부피 측정법에 의한 평형 흡착량 측정 실험은 reference cell에 알고 있는 양(압력을 측정함)의 기체를 주입하고, adsorption cell과 연결된 밸브를 열어서 평형상태에 도달하게 한 후 평형 압력을 측정함으로 수행된다. 이때 reference cell과 adsorption cell의 부피는 사전에 측정함으로 주어지고, 사전에 adsorption cell은 고온과 저압에서 기체를 제거함으로써 기체 분자가 cell 내에는 존재하지 않는다고 가정할 수 있다. 따라서 밸브를 열기 전후의 물질수지는 Equation (7) 및 (8)과 같이 각각 나타낼 수 있다.

$$n_{Tot}=V_R\frac{P_R^0}{z_RRT_R} \quad (7)$$

$$n_{Tot}=V_R\frac{P_R^1}{z_RRT_R}+(V_A-V_S)\frac{P_A^1}{z_ART_A}+V_Sq_1^{ads} \quad (8)$$

여기서 평형에 도달한 경우는 $P_R^1=P_A^1$이고, 온도는 항온을 유지함으로 $T_R=T_A$이 된다.

실제 실험에서 측정된 흡착량, q_1^{ads}은 Equation (4)에서 (6)까지 정의된 흡착량과 일치하는 흡착량이 존재하지 않는다. 만일 동일한 계에서 헬륨 팽창에 의한 부피를 측정하면, Equation (5)의 과잉 흡착량 계산에 사용할 수 있다. 한편 흡착제가 존재하지 않는 계에서 계의 총 부피를 측정한다면 Equation (6)의 순 흡착량 계산에 사용이 가능할 것이다. 그러나 Figure 2(b)에서 나타난 바와 같이 다공성 고체의 형상이 불규칙적이고 미세기공(micropore)과 거대기공(macropore)을 포함하는 경우 유체의 부피와 고체의 부피의 경계에 대한 모호성(ambiguous)이 존재한다. GCMC 분자모사에서 계산된 흡착량은 항상 절대 흡착량을 의미한다. 만일 미세기공 흡착제는 헬륨을 이용한 부피

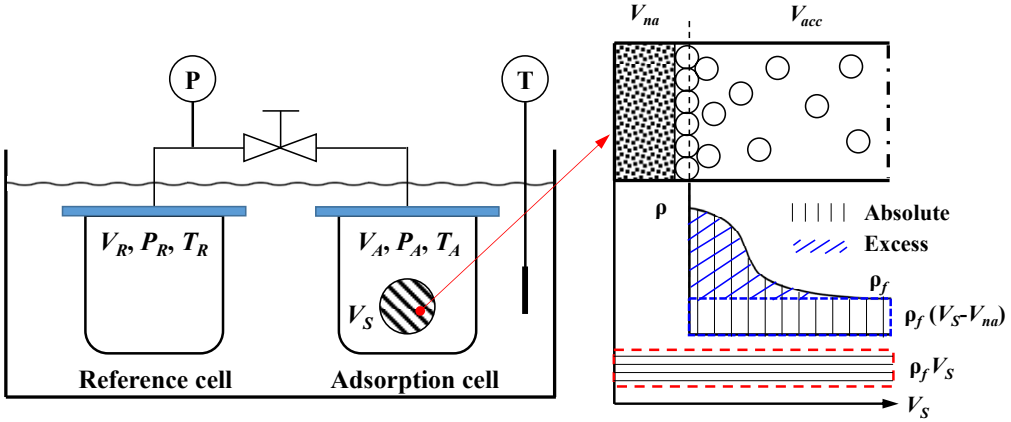

Figure 2. Schematic diagram of experimental setup for volumetric measurements of pure gas adsorption equilibria (a) and density profile in total volume and the Gibbs excess (b).

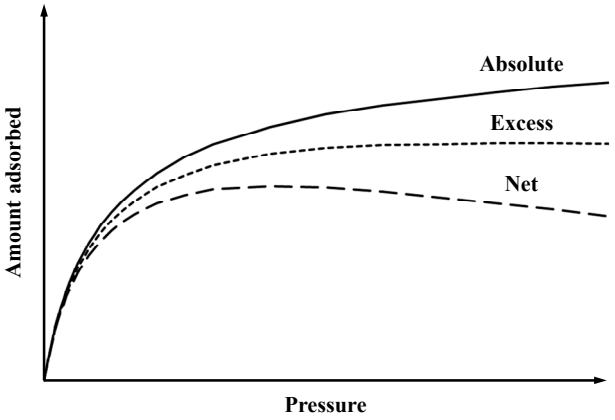

Figure 3. Qualitative behavior of absolute, excess and net adsorption.

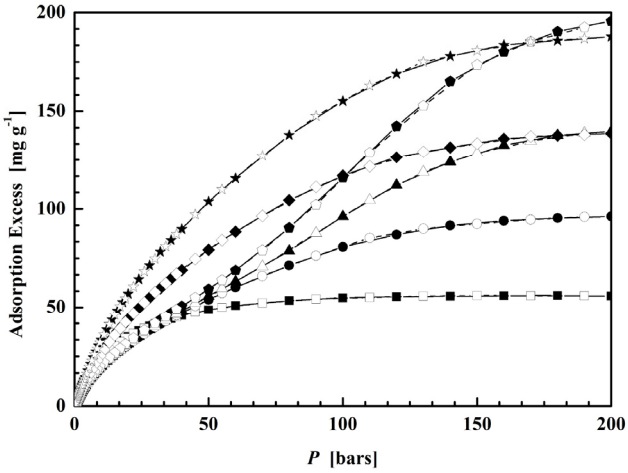

Figure 4. Calculated adsorption isotherms of hydrogen in SWNTs at 194.5 K. Filled symbols and solid lines represent adsorption process. Open symbols and dashed lines represent desorption process. Square: 20s078; Circle: 20s156, Up-triangle: 20s234; Pentagon: 20s313; Diamond: 28s156; Star: 36s156.

측정에 의해 V_S를 얻을 수 있지만 메조 또는 거대기공을 가지는 흡착제의 경우 모사에서 계산된 절대 흡착량을 과잉 또는 순 흡착량으로 전환하는 과정에 다공성 고체의 부피(V_S)와 접근불가 부피(V_{na})의 정의가 명확하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 부피 측정 기체(probe gas)로써 헬륨을 택하고 Seo[24]의 방법에 따라서 접근불가 부피를 계산하고, Equation (5)에 의하여 과잉 흡착량을 계산하였다.

상온 상압에서의 수소는 이상기체로 가정하여 Equation (5)의 압축계수(compressibility factor), z를 1로 설정하여 계산하였다. 그러나 700 bar까지 고압으로 압축하는 경우 계산된 값과 실제 압축된 수소의 양과의 차이가 있어 압축계수 대한 보정이 필요하게 되었다. 따라서 본 연구에서 Lemmon et al. [25]의 식에 따라 압축계수를 계산하였다.

$$z(P,T) = 1+\sum_{i=1}^{9} a_i \left(\frac{100}{T}\right)^{b_i}\left(\frac{P}{10}\right)^{c_i} \tag{9}$$

여기서 T는 절대온도 [K]와 P는 압력 [bar]을 나타내며, a_i, b_i와 c_i는 상수이며 Lemmon et al. [25]의 값을 사용하였다.

SWNT 모델 중 20s078에서 계산된 절대, 과잉 및 순 흡착량을 Figure 3에 나타내었다. 일반적으로 다공성 고체에서는 $V_S > V_{na}$이기 때문에 항상 $q^{abs} > q^{ex} > q^{net}$를 나타낸다. 20s078은 다공도(porosity)가 0.46이므로 과잉과 절대 흡착량은 비교적 큰 차이를 나타내고 있으나, 기공도의 값이 큰 메조(mesopore) 또는 거대기공(macropore)을 가지는 흡착제의 경우는 Equation (5)와 (6)에 의하여 과잉과 절대 흡착량의 차이는 적을 것으로 예상된다.

3.2 194.5 K에서 수소의 흡착

조작 온도와 압력 범위 내에서 평형등온선은 흡착제를 선정하는 과학적 기초자료를 제공하면서 분리공정을 설계하는데 필요한 중요한 인자 중 하나이다. 이를 토대로 흡착공정에서의 흡착제의 용량과 교체 주기, 재생 방법 등을 추정할 수 있다. Figure 4에 SWNTs 정사각형 배열에서 나노튜브의 직경과 간격을 변화시키면서 Equation (5)에 따라 계산된 과잉 흡착량을 나타내었다. Figure 4에 나타난 바와 같이 나노튜브의 간격이 일정하고 직경을 변화시킨 경우(예: 20s156, 28s156, 36s156)에는 모든 흡착등온선은 높은 압력에서 평탄역이 있는 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 분류의 Type I의 형태를 나타내고 있다. Type I의 형태는 주로 미세기공을 가지는 흡착제에서 단일 층(monolayer)을 형성하는 계에서 흔히 볼 수 있는 형태이고, Langmuir 등온선에 해당한다. 한편 SWNT의 직경을 일정하게 유지하면서 나노튜브의 간격을 변화시키면서 계산한 경우(예: 20s078, 20s156, 20s234, 20s313)에는 과잉 흡착량은 간격이 증가할 때 흡착량은 증가하였으며, 흡착등온선은 Type I에서 Type IV(b)의 형태로 변화하였다. 여기서 Type IV는 주어진 흡착질의 흡착에 더 민감하거나 접근하기 쉬운 표면을 가지는 흡착제의 경우에 자주 나타나며, Type IV(b)는 흡착과 탈착과정에서 hysteresis가 없는 형태를 의미한다. 194.5 K에서는 메조기공을 가지는 흡착제의 탈착 과정에서 자주 나타나는 hysteresis가 나타나지 않았는데 이는 흡착과 탈착 과정이 가역적인(reversible) 과정임을 의미한다. Figure 4에서 보는 바와 같이 50 ~ 100 bar 범위에서는 36s156은 SWNTs의 부피(V_S)가 3.93×10^5 Å^{3}으로 20s313의 부피 4.51×10^5 Å^{3}의 90%에 해당됨에도 불구하고 2배 이상의 흡착 용량을 나타내었다. 그러나 200 bar에서는 수소가 최대한 흡착될 수 있기 때문에 부피와 기공도가 큰 20s313 모델의 흡착량이 약 4% 상대적으로 높았다. 이는 SWNTs의 직경을 크게 하는 것이 튜브의 간격을 넓게 하는 것보다 수소 흡착량을 증가시키는 효과가 크다는 것을 의미한다.

36s156 모델에서 200 bar에서의 흡착량은 약 190 mg H_2 (g SWNTs)$^{-1}$을 나타내고 있고, 이는 수소와 SWNT 계의 약 16 wt%에 해당한다. DOE의 최종 목표가 6.5 wt% kg H_2 (kg system)$^{-1}$이므로[4], 저장에 관련된 시스템을 고려하면 DOE의 목표가 만족될 것으로 생각된다. 온도 프로그램 탈착(temperature

programmed desorption) 분광을 이용한 수소 흡착실험에서 SWNT 그을음과 활성탄은 133 K에서 5 ~ 10 wt%의 수소를 흡착할 수 있음이 보고되었다[26]. 이는 정제되지 않은 SWNTs에서의 결과이고, 규칙적인 배열의 SWNTs를 제조하고 산(acid)과 열을 이용하여 정제한다면 보다 많은 수소를 흡착할 것으로 예상된다. 또한 다공성 고체 부피 기준으로는 모델에 관계없이 200 bar에서 약 33 ~ 38 kg H_2 m^{-3}의 흡착량을 나타내므로 DOE 기준인 50 kg H_2 m^{-3}의 약 70%에 도달하는 것으로 나타났고, 194.5 K에서 부피 용량은 70.8 kg m^{-3}의 액체 수소 밀도의 1/2에 해당한다. 따라서 DOE의 부피 수소저장 능력을 만족하기 위해서는 보다 높은 압력을 적용하든지 보다 높은 흡착능력을 가지는 방법이 고려되어야 한다. 예를 들면 SWNTs를 정제하고 Pt, Li, K, B, N 등과 같은 원소들을 도핑함으로 흡착 능력을 증가시키는 방법이다. 나노튜브에 금속 원소 등의 도핑은 나노튜브의 탄소 고리와 도핑된 원자 사이의 상호작용으로 인해 수소의 이동(hydrogen spillover) 현상이 나타나고 흡착 능력이 증가한다는 연구결과가 보고되었다[27].

흡착 등온선은 흡착공정에서 중요한 인자이기 때문에 흡착량을 보다 더 잘 예측하기 위해 다양한 실험과 모델이 사용되어야 한다[28]. 흡착 등온선을 묘사하는 다양한 수학적인 모델이 제시되었고, 이는 대부분 이론적인 배경보다는 실험적인 결과를 fitting하기 위해 개발된 등온식이다[29-32]. Langmuir 등온식은 흡착속도와 탈착속도 사이의 평형 개념에 기초하여 제시된 식으로 물리흡착과 화학흡착에서 가장 간단하며 유용한 등온식이다[29]. SIPS 등온식은 Langmuir 식과 Fruendlich 식의 결합 등온식으로 이질적인(heterogeneous) 표면을 가지는 흡착 시스템에 주로 사용되어져 왔다[30]. 높은 압력에서 정확한 예측을 못하는 Fruendlich 식과 다르게 SIPS 식은 높은 압력에서도 비교적 정확하게 평형 흡착량을 예측한다. 그러나 Fruendlich 식과 SIPS 식은 모두 낮은 압력에서 Henry 법칙을 만족하지 못하므로 Henry 식과 SIPS 식의 결합인 Henry-SIPS 등온식이 제안되었다[31].

$$\text{Langmuir 등온식} : q^{ex} = \frac{q_m K_L P}{1 + K_L P} \tag{10}$$

$$\text{SIPS 등온식} : q^{ex} = \frac{q_m K_S P^n}{1 + K_S P^n} \tag{11}$$

$$\text{Henry-SIPS 등온식} : q^{ex} = \beta_{HS} K_H P + (1 - \beta_{HS}) \frac{q_m K_S P^n}{1 + K_S P^n} \tag{12}$$

본 연구에서는 Type I과 Type IV의 흡착 등온선을 모두 적절히 예측할 수 있는 모델을 찾기 위해 Equation (10)에서 (12)의 간단한 수학적 모델 세 가지를 20s078과 20s313 SWNTs 모델에 적용하여 계산하였다. 식들의 변수는 비선형 최소 자승(nonlinear least squares)에 기반한 Levenberg-Marquardt의 알고리즘[33]에 의해 계산하였고, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Langmuir 등온식은 Type I은 평균 제곱근 오차(root mean square error, RMSE)가 0.62로 잘 예측하지만, Type IV를 예측

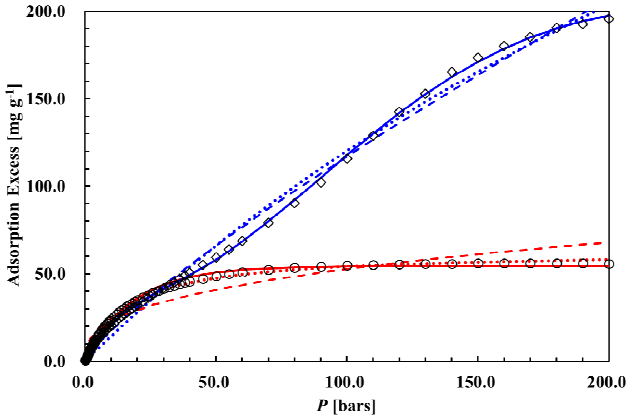

Figure 5. Model fitting on isotherms of 20s078 (circle) and 20313 (square). Solid line: Henry-SIPS; short dashed line: Langmuir; long dashed line: SIPS.

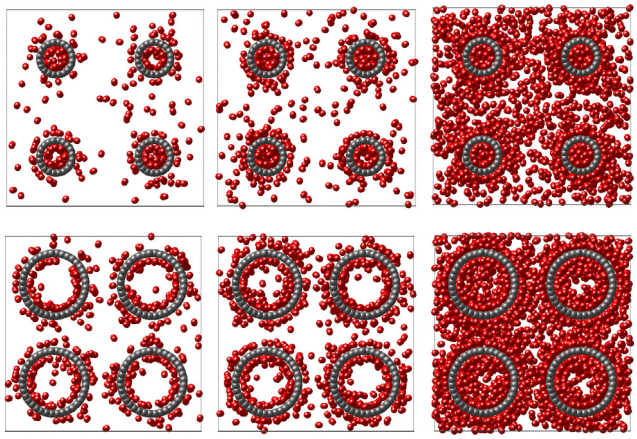

Figure 6. Snapshots of hydrogen in SWNTs at 194.5 K and 5 bars (a), 10 bars (b) and 50 bars (c). Upper snapshots represent 20s313, and lower snapshots represent 36s156.

에는 RMSE가 4.69를 나타내었다. SIPS의 경우 RMSE가 각각 5.69와 4.04를 나타내어 모두 잘 예측하지 못하였다. 한편 Henry-SIPS 등온식은 Type I과 Type IV에 대해 각각 RMSE가 1.45와 0.96으로 모두 잘 예측하였다.

기공의 부피가 비슷한 20s313과 36s156 모델에 대한 5, 10 및 50 bar에서의 snapshot을 Figure 6에 나타내었다. SWNTs 배열에는 개개 튜브의 내부(intratubular) 공간과 인접한 튜브들에 의해 형성된 외부(intertubular) 공간과 같은 2개의 서로 다른 형태 공간이 존재한다. 20s313 모델은 내부 공간이 6.0%, 36s156 모델은 29.9%를 각각 차지하고 있다. SWNTs의 간격보다 직경이 작은 20s313 모델은 5 bar에서 흡착된 수소 중 55.1%가 내부 공간에 존재하였고, 50 bar에서도 튜브 내부에 21.3%의 수소가 존재함으로 공간의 비율에 비해 많은 수소가 차지하였다. 간격보다 직경이 큰 36s156 모델은 5 bar에서 55.5%, 50 bar에서는 39.5%의 수소가 각각 존재하였다. 이는 수소가 나노튜브 내부에서 우선 흡착하고 다음으로 외부 공간에서 흡착하는 것을 의미한다. 직경이 작은 경우 우선 평형에 도달하지만, 작은 직경으로 인해 수소의 확산 속도는 느릴 것으로 예상된다. 본 연구에서는 평형에 관한 연구를 수행하였기 때문에 확산 속도

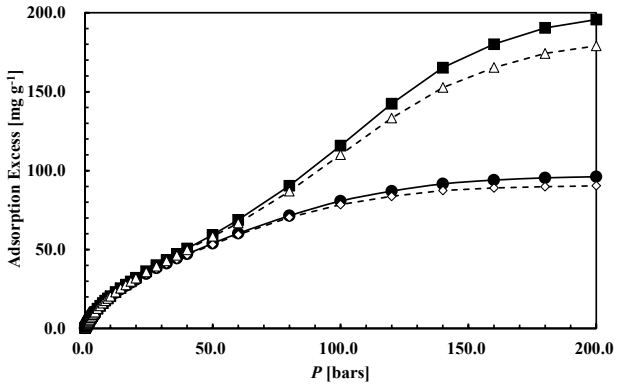

Figure 7. Comparison of calculated adsorption isotherms of hydrogen in square and triangle arrays. Filled symbols and solid lines represent square arrays and open symbols and dashed lines represent triangle arrays.

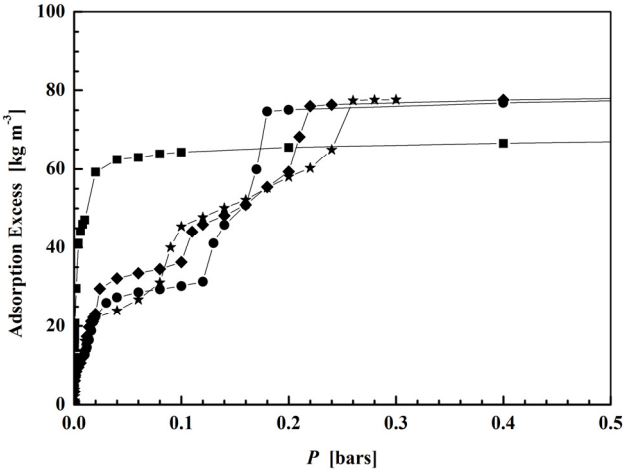

Figure 8. Calculated adsorption isotherms of hydrogen in SWNTs at 77 K. Square: 20s078; Circle: 20s156; Diamond: 28s156; Star: 36s156.

에 관한 논의는 고려하지 않았다. 정사각형 배열과 같은 직경과 튜브 간격을 가지는 정삼각형 배열의 SWNTs에서 수소의 흡착량을 Figure 7에 나타내었다. 정삼각형 배열은 정사각형 배열보다 밀집 구조를 가지고 있기 때문에 계의 부피가 20t156의 경우는 20s156의 93% 그리고 20t313은 20s313의 91%에 해당한다. Figure 7에 나타난 바와 같이 낮은 압력에서 정삼각형 배열의 SWNTs의 흡착능력은 매우 유사하였다. 한편 200 bar에서는 중량 흡착능력은 정사각형에 비해 부피비와 유사하였고, 부피 흡착능력은 거의 동일하였다. 따라서 본 연구에서 사용한 두 모델에서는 SWNTs 배열의 기하학적 영향은 거의 없었다. 이는 나노튜브의 직경과 간격이 일정 크기 이상일 경우 수소와 탄소의 인력이 크지 않기 때문으로 생각된다.

3.3 77 K에서 수소의 흡착

Figure 8에 77 K에서 몇 가지 정사각형 배열의 SWNTs에서 수소 흡착량을 밀도 단위로 나타내었다. 194.5 K의 결과인 Figure 4에서 보는 바와 같이 중량 흡착능력은 DOE를 만족하더라도 부피 흡착능력은 만족하지 못하는 경우가 있기 때문에 흡착능력을 밀도 단위 [kg H_2 m^{-3}]로 나타내어 DOE의 목표치가 만족되면 중량 목표치도 만족된다고 판단할 수 있다. Figure 8에서 보는 바와 같이 본 연구에서 사용된 모델 모두 77 K에서는 압력이 0.3 bar에 도달하면 모두 포화가 되었고, 부피 흡착량도 DOE 목표에 도달됨을 알 수 있다. 20s078 모델을 제외하고 다른 모델(20s156, 28s156, 36s156)들은 최대 흡착능력이 77 ~ 79 kg H_2 m^{-3}으로 액체 수소의 밀도보다 높은 값을 나타내었다. 20s078 모델은 튜브 간의 간격이 7.83 Å으로 상대적으로 적은 계의 부피를 가지고 있고 이로 인해 약 68 kg H_2 m^{-3}의 흡착 능력을 보였고, DOE의 부피 목표치를 초과하였다. 20s078 모델의 수소 밀도는 액체수소 밀도와 유사한 값이다. Wang and Johnson [34]은 77 K에서 SWNTs 배열에서 수소의 흡착에 대한 전산 모사를 수행하여 최적의 직경이 9 Å이고 이때 80 kg H_2 m^{-3}의 흡착이 가능하였음을 보고하여, 본 연구의 결과와 유사하였다. 또한 실온에서 SWNTs는 승용차 수소저장용으로 DOE 목표에 도달할 수 없다고 결론지었다. Darkrim and Levesque [35]는 11.74 Å의 직경을 가지는 SWNTs는 실온에서 흡착능력이 가장 클 경우 10.7 kg H_2 m^{-3}의 값을 가진다는 것을 보고하였다. Yin et al. [36]보다 큰 직경을 가지는 SWNTs는 실온 200 bar에서 DOE의 부피 흡착 능력의 약 50%에 해당하는 25 kg H_2 m^{-3}의 밀도를 가진다는 것을 보고하였다. 액체 수소의 밀도 값은 20.6 K과 1bar에서의 값이므로 SWNTs와 같은 흡착제를 활용하여 극저온 흡착 방법은 액화 방법보다 높은 온도에서 수소를 DOE 목표치에 도달할 수 있는 저장 방법 중 하나임을 알 수 있다. 다만 규칙적인 탄소나노튜브의 제조 기술 개발과 이를 포함하는 시스템의 제작 비용 등에 대한 경제성 평가는 필요할 것으로 보인다. 77 K에서 수소 흡착에 대한 snapshot을 Figure 9에 나타내었다. 77 K에서의 snapshot은 194.5 K에서의 snapshot보다 명확하게 수소의 흡착 선호도를

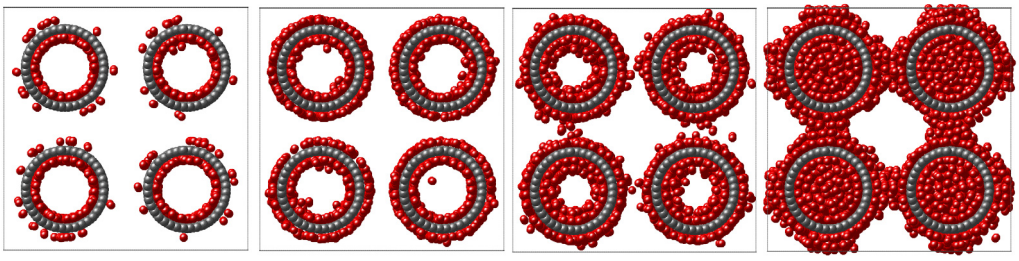

Figure 9. Snapshots of hydrogen in 36s156 at 77 K and 0.002 bar (a), 0.01 bar (b), 0.06 bar (c) and 0.1 bar (d).

보여 주고 있다. Figure 9에서 보는 바와 같이 흡착은 나노튜브 내부 표면, 외부 표면, 튜브 내부 공간 그리고 튜브 다발 사이의 틈새 채널의 순서로 흡착이 일어났다.

4. 결 론

정사각형 배열의 모든 나노튜브가 축방향으로 완벽하게 정렬되는 SWNTs는 194.5 K에서 수소의 흡착능력은 최대 16 wt%로 US DOE의 중량 목표치를 초과하였으나 부피 목표치의 약 70%를 나타내었다. 77 K에서는 0.5 bar에서 모든 모델에서 최대 흡착 능력에 도달하였고 중량과 부피 목표치를 모두 초과하였다. SWNTs에서 수소 흡착은 나노튜브 내부 표면, 외부 표면, 튜브 내부 공간 그리고 틈새 채널의 순서로 흡착이 일어났다. 규칙적인 단일벽 탄소나노튜브를 이용한 극저온 흡착에 의한 수소저장은 중 DOE의 목표를 만족시킬 수 있는 방법 중 하나이다.

Nomenclatures

a_i, b_i, c_i : Constants associated with Equation (9)
erfc : Complementary error function
K_H, K_L, K_S : Constants of Henry, Langmuir and SIPS, respectively
n : heterogeniety factor
n_A : Moles of adsorbate [mol]
n_{Tot} : Total moles in the system [mol]
P : Pressure [bar]
q^{abs} : Absolute adsorbed phase concentration [mol m^{-3}]
q^{ex} : Excess adsorbed phase concentration [mol m^{-3}]
q^{net} : Net adsorbed phase concentration [mol m^{-3}]
q_m : maximum adsorption
q_i, q_j : the charge of the atoms
R: Ideal gas constant [J mol^{-1} K^{-1}]
r_{ij} : the distance between two atoms [Å]
r_c : cutoff radius [Å]
T : Temperature [K]
V_A : Volume of adsorption cell [m^{-3}]
V_{na} : Volume not accessible [m^{-3}]
V_R : Volume of reference cell [m^{-3}]
V_S : Volume of solid, including micropore [m^{-3}]
z : Compressibility factor

Greek Letters

α : the damping parameter (set to 0.2)
β_{HS} : Proportionality factor $\{=\exp(-\beta_s P)\}$
σ_{ij} : Lennard-Jones size parameter [Å]
ϵ_0 : vacuum permittivity (= 8.854×10^{-12} F m^{-1})
ϵ_{ij} : Lennard-Jones energy parameter [K]
ϵ_m : porosity of microporous material
Φ_{ij} : Nonbonded potential energy between atom i and atom j [K]
Φ_{DSF} : Potential energy by damped shifted force [K]

References

1. Niaz, S., Manzoor, T., and Pandith, A. H., "Hydrogen Storage: Materials, Methods and Perspectives," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **50**, 457-469 (2015).
2. van den Berg, A. W. C. and Arean, C. O., "Materials for hydrogen Storage: Current Research Trends and Perspectives," *Chem. Comm.*, 668-681 (2008).
3. Lee, S. K., Han, J. Y., Kim, C. H., Lim, H., and Jung, H. Y., "Technical Trends of Hydrogen Production," *Clean Technol.*, **23**(2), 121-132 (2017).
4. https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles (accessed July 2023).
5. Wang, L. and Yang, R. T., "New Sorbents for Hydrogen by Hydrogen Spillover - A Review," *Energy Environ. Sci.*, 1, 268-279 (2008).
6. Durbin, D. J. and Malardier-Jugroot, C., "Review of Hydrogen Storage Techniques for an on Board Vehicle Applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**(34), 14595-14617 (2013).
7. Shin, H. W., Hwang, J. H., Kim, E. A., and Hong, T. W., "Material Life Cycle Assessment on Mg_2NiH_x-5 wt% CaO Hydrogen Storage Composites," *Clean Technol.*, **27**(2), 107-114 (2021).
8. Zuttel, A., "Hydrogen Storage Methods," *Sci. Nature*, **91**(4), 157-172 (2004).
9. Ramires-Vidal, P., Sdanghi, G., Celzard, A., and Fierro, V., "High Hydrogen Release by Cryo-adsorption and Compression on Porous Materials," *Int. J. Hydrogen Energy*, **47**, 8892-8915 (2022).
10. Moellmer, J., Moeller, A., Dreisbach, F., Glaeser, R., and Staudt, R., "High Pressure Adsorption of Hydrogen, Nitrogen, Carbon Dioxide and Methane on the Metal Organic Framework HKUST-1," *Microporous Mesoporous Mater.*, **138**, 140-148 (2011).
11. Roszak, R., Firlej, L., Roszak, S., Pfeifer, P., and Kuchta, B., "Hydrogen Storage by Adsorption in Porous Materials: Is it Possible?," *Colloids Sur.* A: *Physicochem. Eng. Aspects*, **496**, 69-76 (2016).
12. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., and Smalley, R. E., "C60: Buckminsterfullerene," *Nature*, **318**, 162-163 (1985).
13. Iijima, S., "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, **354**, 56-58 (1991).
14. Sloan, J., Hammer, J., Zwiefka-Sibley, M., Green, M. L. H., and Sloan, J., "The Opening and Filling of Single Walled Carbon Nanotubes (SWNTs)," *Chem. Commun.*, **3**, 347-348 (1998).
15. Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H.,

Bethune, D. S., and Heben, M. J., "Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes," *Nature*, **386**, 377-379 (1997).
16. Darkrim, F. D., Aoufi, A., and Levesque, D., "Quantum Contribution to Gas Adsorption in Carbon Nanotubes," *Mol. Simul*., **24**(1-3), 51-61 (2000).
17. Yang, Q. and Zhong, C., "Molecular Simulation of Carbon Dioxide/Methane/Hydrogen Mixture Adsorption in Metal-Organic Frameworks," *J. Phys. Chem*., B, **110**, 17776-17783 (2006).
18. Steele, W. A., "The Physical Interaction of Gases with Crystalline Solids," *Surf. Sci*., **36**, 317-352 (1973).
19. Seo, Y. G., "Adsorption Calculation of Oxygen, Nitrogen and Argon in Carbon-Based Adsorbent with Randomly Etched Graphite Pores," *Clean Technol*., **24**(4), 348-356 (2018).
20. June, R. L., Bell, A. T., and Theodoru, D. N., "Prediction of Low Occupancy Sorption of Alkanes," *J. Phys. Chem*., **94**(4), 1508-1516 (1990).
21. Fennell, C. J. and Gezelter, J. D., "Is the Ewald Summation Still Necessary? Pairwise Alternatives to the Accepted Standard for Long-Range Electrostatics," *J. Chem. Phys*., **124**, 234104 (2006).
22. Keller, J. and Staudt, R., "Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms," Springer, New York (2005).
23. Brandani, S., Mangano, E., and Sarkisov, L., "Net, Excess and Absolute Adsorption and Adsorption of Helium," *Adsorption*, **22**, 261-276 (2016).
24. Seo, Y. G., "Adsorption Characteristics of Nitrogen in Carbonaceous Micropore Structures with Local Molecular Orientation," *Clean Technol*., **28**(3), 249-257 (2022).
25. Lemmon, E. W., Huber, M. L., and Leachman, J. W., "Revised Standardized Equation for Hydrogen Gas Densities for Fuel Consumption Applications," *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol*., **113**, 341-350 (2008).
26. Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Klang, C. H., Bethune, D. S., and Heben, M., "Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes," *Nature*, **386**, 377-379 (1997).
27. Shen, H., Li, H., Yang, Z., and Li, C., "Magic of Hydrogen Spillover: Understanding and Application," *Green Energ. Environ*., **7**, 1161-1198 (2022).
28. Yang, R. T., "Gas Separation by Adsorption Processes," Butterworths, Boston (1987).
29. Langmuir, I., "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum," *J. Am. Chem. Soc*., **40**(9), 1361-1403 (1918).
30. Sips, R., "On the Surface of a Catalyst Surface," *J. Chem. Phys*., **16**, 490-495 (1948).
31. Kim, Y. D., Thu, K., and Ng, K. C., "Adsorption Characteristics of Water Vapor on Ferroaluminophosphate for Desalination Cycle," *Desalination*, **344**, 350-356 (2014).
32. Miksik, F., Miyazaki, T., and Thu, K., "Adsorption Isotherm Modelling of Water on Nano-Tailored Mesoporous Silica Based on Distribution Function," *Energies*, **13**, 4247 (2020).
33. Marquardt, D. W., "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters," *Soc. Indus. Appi. Math*., **11**(2) 431-441 (1963).
34. Wang, Q. and Johnson, J. K., "Optimization of Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Adsorption," *J. Phys. Chem*. B, **103**, 4809-4813 (1999).
35. Darkrim, F. and Levesque, D., "High Adsorptive Property of Opened Carbon Nanotubes at 77 K," *J. Phys. Chem*. B, **104**, 6773-6776 (2000).
36. Yin, Y. F., Mays, T., and McEnaney, B., "Molecular Simulation of Hydrogen Storage in Carbon Nanotube Arrays," *Langmuir*, **16**, 10521-10527 (2000).