

팔라듐이 담지된 중형 기공성 탄소 재료를 이용한 수소 저장

김우영, 김동민[†], 홍영택[†], 강태균[†], 이종협^{*}

서울대학교, 화학생물공학부, 화학공정 신기술 연구소,
151-742 서울시 관악구 신림9동 산56-1

[†]한성 과학고등학교
120-080 서울시 서대문구 현저동 산5

(2006년 5월 27일 접수 2006년 6월 19일 채택)

Hydrogen Storage Using Pd Doped Mesoporous Carbon Materials

Wooyoung Kim, Dongmin Kim[†], Youngteak Hong[†], Taegyun Kang[†], Jongheop Yi^{*}

School of Chemical and Biological Engineering, Institute of Chemical Process, Seoul National University,
Seoul 151-742, Korea

[†]Hansung Science High School, Seoul 120-080, Korea

(Received for review May 27, 2006; Revision accepted June 19, 2006)

요 약

본 연구에서는 실리카 주형을 사용하여 중형기공성 탄소 재료인 CMK-3와 CMK-5를 제조하였으며 이의 수소 저장량을 측정하였다. 비교 물질로는 탄소 재료 중 수소 저장에 관해 가장 많은 연구가 이루어진 다중벽 탄소나노튜브를 사용하였다. 실험 결과, 탄소체에 흡착되는 수소의 양은 탄소 물질의 표면적과 매우 밀접한 관계가 있으며 표면적이 증가될수록 수소 저장량이 증가함을 확인할 수 있다. 본 연구에서 사용된 탄소 재료 중 CMK-5가 가장 높은 수소 저장량을 나타내었으며 CMK-3, MWCNT 순으로 높은 수소 저장량을 보였다. CMK-5의 경우, 팔라듐을 도핑하였을 때 수소 저장량이 매우 크게 증가하였으며 이는 hydrogen spill-over 효과에 의한 것으로 생각되며 이와 같은 현상은 팔라듐이 도핑된 CMK-5의 수소 저장량을 결정하는데 가장 큰 역할을 하는 것으로 나타났다.

주제어 : 중형 기공성 탄소, 팔라듐, 수소 저장, 수소 파급 현상

Abstract : Two types of mesoporous carbons, CMK-3 and CMK-5, were prepared using mesoporous silica as a removable template, and their hydrogen storage capacities were evaluated. For the purpose of comparison, MWCNT (multi-walled carbon nanotubes) was selected and the adsorption of hydrogen was measured. The amount of hydrogen adsorbed on carbon materials was found to be closely related to the surface areas of carbon samples: The higher the surface area of the carbon material, the larger amount of hydrogen was adsorbed. The hydrogen storage capacity increased in the order of CMK-5 > CMK-3 > MWCNT. In addition, hydrogen storage capacity was greatly enhanced by the Pd-doping onto CMK-5. When the metallic Pd was doped on the carbon material, the adsorption amount of hydrogen via a hydrogen spill-over mechanism was crucial to the hydrogen storage capacity of Pd-doped CMK-5.

Key words: mesoporous carbon, palladium, hydrogen storage, hydrogen spill-over

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jyi@snu.ac.kr.

1. 서 론

매장량이 정해져 있는 화석연료는 환경오염을 유발할 뿐 아니라, 에너지 수급의 불균형을 초래하여 현재 많은 연구자들에 의하여 대체에너지 개발이 이루어지고 있다. 수소는 연소시 공해가 발생하지 않고 무한정한 공급이 가능하기 때문에 화석에너지의 위기를 극복할 수 있는 가장 적합한 대체 에너지원으로 거론되고 있다. 이와 같은 수소를 에너지원으로 사용하기 위해서는 수소의 생산과 저장 및 운송, 그리고 수소의 사용 세 단계가 확립되어야 한다. 이 세 단계 중 수소의 저장 부분은 가장 먼저 해결해야 하는 문제 중 하나이며 수소 저장 매체의 상용화를 위해서는 약 6.4 wt.% 이상의 수소 저장량을 가져야 한다는 미국 에너지국(DOE)의 발표가 있다. 그러나 많은 연구에도 불구하고 상용화를 이룰만한 기술이 개발되지 못했으며 따라서 적합한 수소 저장 매체를 개발하는 것이 필요하다. 현재까지 실용화 된 수소저장 매체는 전무하며, 금속수화물, 전이금속산화물, 탄소재료 등과 같은 물질들에 대한 연구가 진행되고 있다[1-4].

여러 수소 저장 매체 중 탄소 재료는 수소 저장에 유리한 경량성, 안정성, 구조 제어 가능성 등을 가지고 있기 때문에 이에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다[3,4]. 특히 Dillon 그룹의 연구 결과에 따르면 탄소나노튜브의 경우 탄소나노튜브의 구조에 따라 차이가 존재하지만 5 wt.% 이상의 매우 높은 수소 저장량을 보인다[3]. 하지만 이와 같은 결과는 대부분 모사 결과이거나 결과의 재현성을 의심 받고 있다[5,6]. 탄소나노튜브 이외에 탄소 재료는 표면적이 넓을수록 수소 저장량이 증가한다는 연구 결과가 발표되었다[7]. 따라서 탄소나노튜브와 비슷한 형태의 수 nm 직경을 가지는 탄소튜브가 육각 벌집 구조를 이루고 있으며 1000 m²/g 이상의 매우 큰 표면적을 가지는 중형기공성 탄소 재료는 수소 저장 물질이 될 가능성이 있다. 탄소 재료에 팔라듐이나 백금 등의 전위 금속을 탄소 재료에 도핑하였을 경우 도핑된 금속이 촉매로 작용하여 수소 분자를 원자로 해리시키고 이 수소 원자를 탄소체로 이동시켜 탄소 재료의 수소 저장량이 증가한다는 연구 결과가 보고되고 있다[8-10].

본 연구에서는 탄소체의 물리적 특성이 수소 저장량에 미치는 영향을 확인하기 위하여 두 종류의 중형 기공성 탄소체를 제조하였다. 또한 제조된 탄소체에 팔라듐 도핑을 통하여 수소 저장량을 증가시키고자 하였다. 제조된 탄소체의 물리화학적 특성을 분석하였으며 수소 저장에 미치는 특성들을 파악하고 수소 저장 매커니즘을 이해하고자 하였다.

2. 실험

중형기공성 탄소체 (CMK-3, CMK-5)의 주형으로 중형기공성 실리카 물질인 SBA-15를 제조하여 사용하였다. 중형 기공성 탄소체는 Ryoo 등이 제안한 방법을 사용하여 SBA-15를 주형으로 사용하여 제조하였다[11]. 제조된 SBA-15에 AlCl₃를 함침, 건조한 후 550°C에서 소성하여 실리카 표면에 산점을 생성시킨 Al-SBA-15를 제조하였다[11]. 제조된 Al-SBA-15의 기공에 탄소 전구체인 furfuryl alcohol을 채운 후 중합하였다. 탄소

전구체는 실리카 표면의 산점에서 중합이 시작되어 실리카 표면에서만 중합된다. 이 후 진공 상태에서 탄화시켜 탄소-실리카 중합체를 제조하였으며 HF 용액으로 실리카 물질을 제거하여 CMK-5를 제조하였다. CMK-3의 경우는 제조된 SBA-15에 황산을 촉매로 하여 탄소 전구체인 sucrose 용액을 채워 중합시킨 다음 질소 조건에서 탄화시킨 후 실리카를 제거하여 제조하였다. SEM-EDX 분석 결과 제조된 중형 기공성 탄소 물질에는 Si가 존재하지 않는 것을 확인할 수 있으며 이는 중형기공성 실리카 주형이 모두 제거되었음을 나타낸다. 초기 함침법을 사용, 금속의 양이 각기 다른 1, 3, 5, 8, 10 wt.%의 팔라듐이 담겨진 CMK-5를 제조하였다. 팔라듐의 전구체로는 PdCl₂(Aldrich)를 증류수에 녹여 사용하였다. 팔라듐 전구체를 함침한 CMK-5를 120°C에서 건조하였으며 건조 후 2시간 동안 200°C 수소 조건에서 환원하였다. 제조된 샘플의 수소 저장량 비교를 위하여 다중벽 탄소나노튜브(Iljin Nanotech)를 60°C, 질산 조건하에서 12시간 동안 정제하여 사용하였다. 수소 흡착량은 TPD (Temperature-programmed desorption) 방법을 사용하여 측정하였다.

TPD 장치는 기체 크로마토그래피 장치와 TCD 검출기를 사용하였으며 5 K/min으로 승온하여 분석을 수행하였다. 이 때 사용한 시료의 양은 모두 0.1 g으로 동일하게 사용하였다. 각각의 샘플은 수분과 불순물의 제거를 위하여 TPD 반응기 안에 위치시키고 200°C에서 2시간 동안 진공에서 처리하였다. 수소 흡착을 위하여 TPD 반응기가 상온으로 냉각된 다음 100 bar의 수소를 채운 후 3시간 동안 유지시켰다. 흡착되지 않은 수소를 제거하기 위하여 상압으로 수소를 배기시킨 후 진공 처리를 수행하였다. 흡착된 수소의 양은 온도를 증가시키면서 탈착되는 수소의 피크의 크기를 사용하여 계산하였다[3].

XRD (X-ray diffraction) 실험은 Cu K α 복사선을 사용하는 MAC science X-ray diffractometer (M18XHF-SRA) 장비를 사용하여 수행하였으며 질소 흡탈착 등온선은 ASAP-2010 (Micromeritics) 기기를 사용하여 얻었다. 기공 크기 분포도는 질소 흡착 곡선으로부터 BJH 방법을 통하여 구하였다. 또한 제조된 샘플의 기공 크기와 형태를 전자투과 현미경(TEM, JEOL, JXA-8900R)을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

Figure 1은 CMK-3와 CMK-5의 질소 흡탈착 등온선과 그에 따른 기공 크기 분포를 나타낸다. 제조된 중형 기공성 탄소체는 H₂ hysteresis loop의 type IV 형태의 등온선을 나타내며 이는 제조된 탄소가 중형 기공성 탄소임을 보여준다.

질소 흡탈착 실험에서 상대압에 따른 흡착량은 일정한 크기를 갖는 기공의 존재를 나타내게 되는데[12] CMK-5의 경우 CMK-3와는 다르게 흡착 곡선에서 CMK-3에 나타나는 흡착 이외에 상대압 0.2 - 0.4에서 추가적인 굴곡이 나타남을 확인할 수 있으며 이는 CMK-5가 CMK-3에서 나타나는 기공 구조 이외에 또 다른 기공 구조를 가지고 있음을 나타낸다[13].

기존의 연구에서 알려졌듯이 기공 전체를 고분자가 채우는 CMK-3에 반해 CMK-5의 경우에는 실리카 표면에서만 중합이

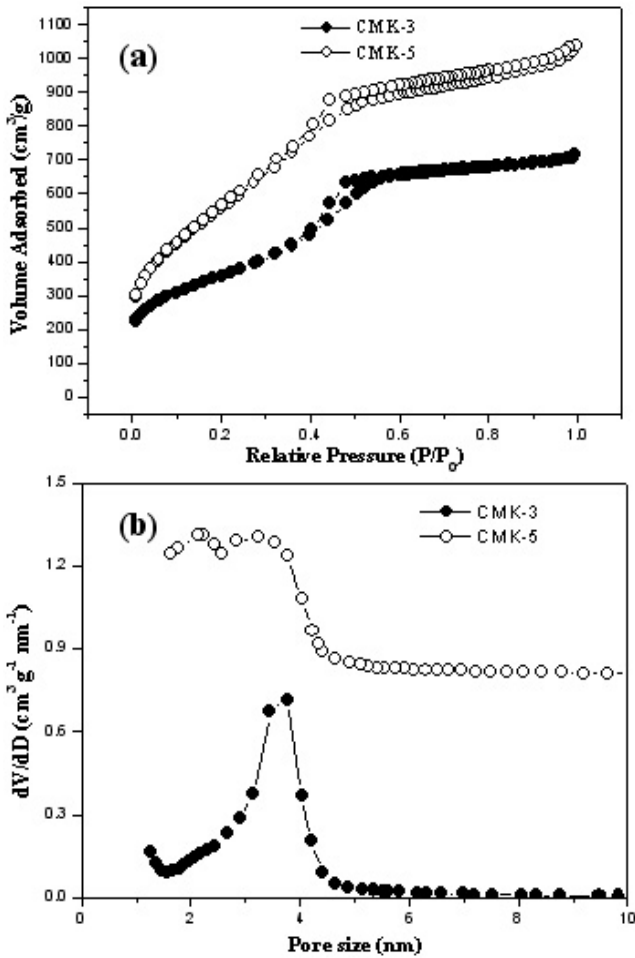


Figure 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of carbon materials (a) and pore size distribution (b).

일어나 튜브 형태의 탄소 형태가 만들어진다. 따라서 CMK-5의 경우에는 두 가지 형태의 기공이 존재하게 된다[14]. 이는 Figure 1(b)에서 나타낸 기공 크기 분포도에서 확인할 수 있다. 제조된 CMK-3는 약 4nm 부근에서 좁은 기공 크기 분포를 나타내지만 CMK-5의 경우에는 약 2.5nm에서 추가적인 기공 크기 분포가 존재한다. 팔라듐을 담지한 CMK-5의 경우에도 CMK-5의 기공 구조가 유지됨을 알 수 있다. 중형기공성 탄소체는 다르게 다중벽 탄소나노튜브는 매우 다른 형태의 흡착 등온선을 나타내고 있으며 2~10nm의 매우 넓은 기공 크기 분포를 가지고 있다. CMK-3, CMK-5, 다중벽 탄소나노튜브의 BET 표면적은 각각 1270, 1954, 203 m²/g으로 측정되었다.

Figure 2는 기공에 수직인 방향에서 얻은 TEM 사진이다. 제조된 CMK-3와 CMK-5는 모두 균일한 크기의 기공의 탄소 막대와 탄소 튜브가 각각 일정한 규칙을 가지며 균일하게 쌓여 있는 형태로 육각 벌집 구조를 가짐을 확인할 수 있다. CMK-5의 경우에는 주형인 SBA-15의 기공을 모두 채우지 않고 표면에서만 중첩하여 생성된 탄소 튜브들이 모여 구조를 이루고 있다. 이와는 다르게 CMK-3의 경우 주형인 SBA-15의 기공을 모두 채워 생성된 탄소 막대들이 구조를 이루고 있음을 확인할 수 있

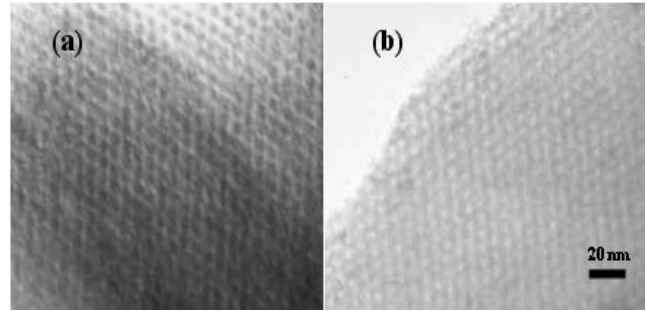


Figure 2. TEM images of CMK-3 (a) and CMK-5 (b).

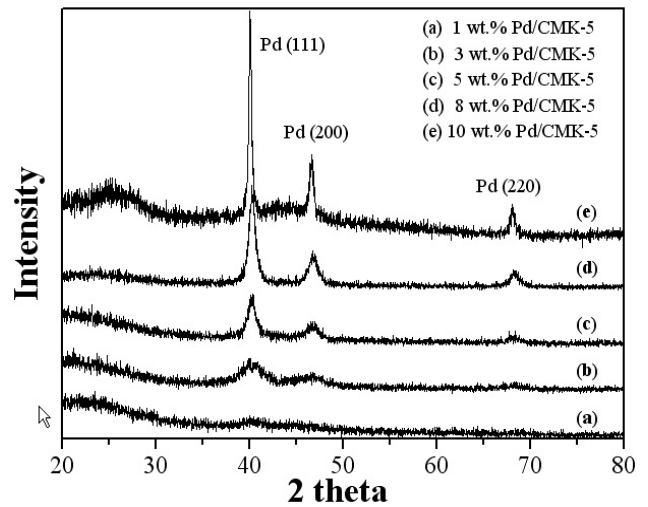


Figure 3. XRD patterns of Pd-doped CMK-5 with a variety of levels of Pd loading.

다. 이와 같은 결과는 질소 흡탈착 실험 결과와 일치한다. 반면 다중벽 탄소나노튜브는 평균 지름이 7 nm 정도인 탄소 다발 형태로 존재함을 확인할 수 있다. 다중벽 탄소나노튜브의 TEM-EDX와 SEM-EDX 측정 결과 금속 촉매가 나타나지 않았으며 이는 정제과정에서 합성 시 사용하였던 금속 촉매가 모두 제거되었음을 나타낸다.

Figure 3은 팔라듐이 도핑된 CMK-5의 XRD 측정 결과이다. 모든 샘플에서 fcc(face centered cubic phase) 구조를 가지는 팔라듐의 특징적인 (111), (200), (220) 피크를 확인할 수 있다. (220) 피크를 Sherrer 식에 적용하여 팔라듐 금속 입자의 크기를 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 측정 결과 담지된 팔라듐의 양이 증가할수록 팔라듐의 결정 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 제조된 탄소체의 수소 흡착량은 TPD 실험을 통하여 측정하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 다중벽 탄소나노튜브와 비교할 때 중형기공성 탄소체인 CMK-3와 CMK-5는 다중벽 탄소나노튜브보다 5배와 6.5배로 더욱 높은 수소 저장량을 나타내었다. 이 결과는 수소 흡착량이 탄소체의 표면적과 매우 밀접한 연관이 있음을 보여준다[7]. 이는 기존 연구 결과에서 보고된 탄소체의 표면적이 증가할수록 수소 저장량

Table 1. Pd particle sizes, surface area and the adsorption amount of hydrogen

Sample	Pd particle size (nm)	Pd surface area (m ² /g) ^a	Pd surface area per weight of sample (m ² /g) ^b	H _{total} ^c (wt.%)	H _{spill-over} ^d (wt.%)
MWCNT	-	-	-	0.02	-
CMK-3	-	-	-	0.10	-
CMK-5	-	-	-	0.13	-
1 Pd/CMK-5	3.4	145	1.4	0.57	0.42
3 Pd/CMK-5	4.5	108	3.2	0.69	0.51
5 Pd/CMK-5	4.8	99	4.7	0.75	0.55
8 Pd/CMK-5	9.7	51	3.8	0.75	0.52
10 Pd/CMK-5	14.6	34	3.1	0.74	0.49

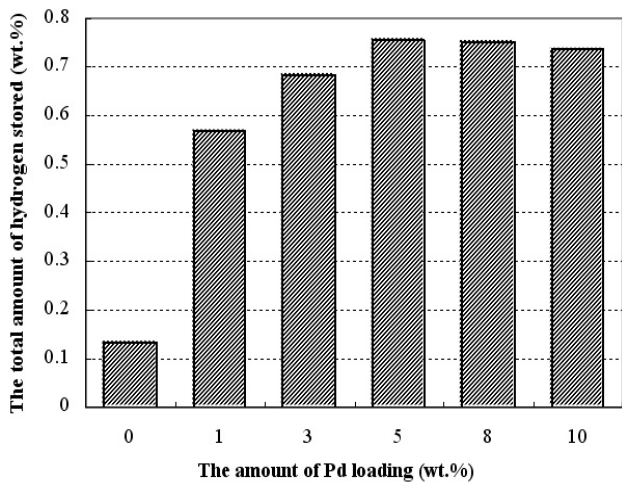


Figure 4. The effect of Pd contents on the hydrogen storage capacity of Pd-doped CMK-5.

이 증가된다는 사실과 일치한다.

본 연구에서는 제조된 탄소체 중 가장 높은 수소 저장량을 가지는 CMK-5에 팔라듐을 도핑하여 수소 저장량을 증가시키고자 하였다. Figure 4에서 보여지듯이 팔라듐을 도핑하였을 경우 CMK-5의 수소 저장량이 크게 증가됨을 알 수 있다. 이와 같은 수소 저장량의 증가는 수소 분자가 팔라듐 금속 표면에서 해리되어 수소 원자가 생성되고 이 수소 원자가 탄소 표면으로 이동되는 hydrogen spill-over 매커니즘에 의한 것으로 판단된다[8]. 이와 같은 매커니즘에서 팔라듐 금속은 hydrogen spill-over의 창 역할을 할 뿐만 아니라 수소 분자 해리의 촉매 역할도 하는 것으로 알려져 있다[8]. 다양한 팔라듐 양을 도핑한 CMK-5 중 5 wt.%의 팔라듐을 도핑한 CMK-5가 가장 높은 수소 저장량을 나타내었으며 5 wt.% 이상의 팔라듐을 도핑하였을 경우 오히려 수소 저장량이 감소하는 것을 확인하였다. 이와 같은 현상을 설명하기 위하여 팔라듐이 도핑된 CMK-5의 총 수소 흡착량 (H_{total})은 세 부분으로 나누어 살펴보았다.

H_{spill-over}는 hydrogen spill-over 매커니즘에 의하여 저장된 수소의 흡착량이며 이 값은 흡착된 전체 수소의 양 H_{total}값에 CMK-5에 저장된 수소의 양과 Pd에 저장된 수소의 양을 빼서

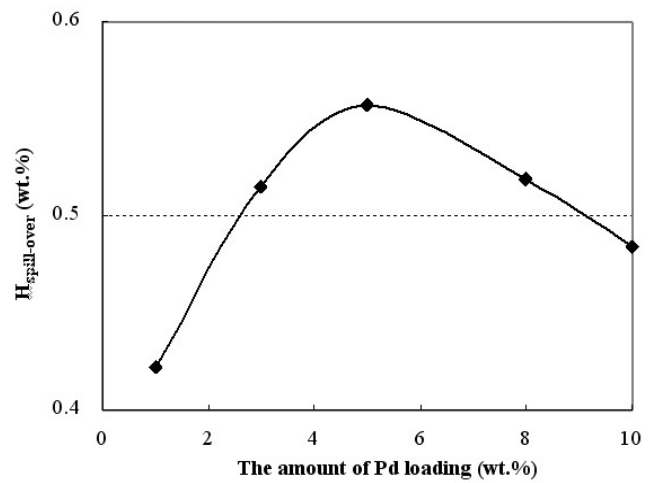


Figure 5. The effect of Pd content on H_{spill-over} of Pd-doped CMK-5.

계산하였다. 이 때 CMK-5에 저장된 수소의 양은 CMK-5의 수소 저장 실험을 통하여 구하였으며 Pd에 흡착된 수소의 양은 기존의 문헌을 참고하여 수소와 Pd 금속의 비를 0.75로 계산하였다[9].

Table 1에 기술한 바와 같이 팔라듐이 도핑된 CMK-5의 수소 저장량은 H_{spill-over}가 가장 중요한 요소임을 알 수 있다. Figure 5는 팔라듐의 양에 따른 팔라듐이 도핑된 CMK-5의 H_{spill-over} 값을 나타내었다. 5 wt.%의 팔라듐을 도핑한 CMK-5의 경우가 가장 높은 H_{spill-over} 값을 가짐을 알 수 있으며 도핑된 팔라듐의 양이 5 wt.%를 넘을 경우 hydrogen spill-over에 의한 수소 흡착량에 효율적이지 못함을 확인할 수 있다. 이 결과는 팔라듐의 표면적에 의한 것이며 일반적으로 금속 표면적이 증가할수록 spill-over 매커니즘에 의한 수소 저장량이 증가한다고 알려져 있다[10]. H_{spill-over}와 팔라듐 금속의 표면적과의 관계를 살펴보기 위하여 샘플의 무게당 팔라듐의 표면적(S_{Pd})을 계산하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 5 wt.%의 팔라듐을 도핑하였을 때 S_{Pd}값이 가장 큼을 알 수 있으며 이 값은 H_{spill-over} 값과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 중형기공성 실리카 주형인 SBA-15을 사용하여 중형기공성 탄소체인 CMK-3와 CMK-5를 제조하였으며 이의 수소 저장량을 측정하였다. CMK-5의 경우 표면 증합에 의하여 이중 기공을 가지는 것으로 나타났으며 이와는 다르게 CMK-3의 경우 4 nm의 좁은 기공 분포를 가지는 단일 기공을 나타내었다. 탄소체의 표면적은 수소 저장량에 밀접한 영향을 미치는 것으로 측정되었으며 MWCNT, CMK-3, CMK-5의 순으로 수소 저장량이 증가하였다. CMK-5에 팔라듐을 도핑하였을 경우 수소 저장량이 크게 증가하였으며 이 경우 수소 저장량에 가장 큰 영향을 미치는 요인이 탄소체의 표면적이 아니라 hydrogen spill-over에 의하여 저장되는 수소의 양임을 확인하였다. 본 연구에서 사용된 팔라듐이 도핑된 CMK-5 중 hydrogen spill-over에 의한 수소 저장량이 가장 큰 탄소체인 5 wt.% 팔라듐이 도핑된 CMK-5가 가장 높은 수소 저장량을 나타내었다.

감 사

한국과학재단에서 주관한 R&E 프로그램의 재정적인 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Grochala, W. and Edwards, P. P., "Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen", *Chem. Rev.*, **104**(3), 1283-1316 (2004).
- Chen, J., Kuriyama, N., Xu, Q., Takeshita, H. T. and Sakai, T., "Reversible Hydrogen Storage via Titanium-Catalyzed LiAlH_4 and Li_3AlH_6 ", *J. Phys. Chem. B*, **105**(45), 11214- 11220 (2001).
- Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Klang, C. H., Bethunem, D. S. and Heben, M. J., "Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes", *Nature*, **386**, 377-379 (1997).
- Hou, P.-x., Yang, Q.-h., Bai, S., Xu, S.-t, Liu, M. and Cheng, H.-m, "Bulk Storage Capacity of Hydrogen in Purified Multiwalled Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, **106**(5), 963-966 (2002).
- Yang, R. T., "Hydrogen Storage by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Revisited", *Carbon*, **38**(4), 623-626 (2000).
- Lee, S. M., An, K. H., Lee, Y. H., Seifert, G. and Frauenheim, T., "A Hydrogen Storage Mechanism in Single-Walled Carbon Nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(21), 5059-5063 (2001).
- Yoo, E., Gao, L., Komatsu, T., Yagai, N., Arai, K., Yamazaki, T., Matsuishi, K., Matsumoto, T. and Nakamura, J., "Atomic Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes Promoted by Metal Catalysts", *J. Phys. Chem. B*, **108**(49), 18903- 18907 (2004).
- Zacharia, R., Kim, K. Y., Kibria, A.K.M. F. and Nahm, K. S., "Enhancement of Hydrogen Storage Capacity of Carbon Nanotubes via Spill-Over from Vanadium and Palladium Nanoparticles", *Chem. Phys. Lett.*, **412**, 369-375 (2005).
- Conner, W. C., Falconer, J. L., "Spillover in Heterogeneous Catalysis", *Chem. Rev.*, **95**(3), 759-788 (1995).
- Jun, S., Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., Ohsuna, T. and Terasaki, O., "Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesopore Structure", *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(43), 10712-10713(2000).
- Kruk, M., Jaroniec, M., Kim, T. W. and Ryoo, R., "Synthesis and Characterization of Hexagonally Ordered Carbon Nanopipes", *Chem. Mater.*, **15**(14), 2815-2823 (2003).
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. and Sing, K., "Adsorption by Powders and Porous Solids", *1st edn*, Academic Press, London, 1999, pp.165-176.
- Lu, A. H., Li, W. C., Schmidt, W., Kiefer, W. and Schth, F., "Easy Synthesis of an Ordered Mesoporous Carbon with a Hexagonally Packed Tubular Structure", *Carbon*, **42**(14), 2939-2948 (2004).
- Schlapbach, L. and Zttel, A., "Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications", *Nature*, **414**, 353-358 (2001).