

다공성 탄소계 재료를 이용한 수소저장 기술

이영석[†] · 임지선

충남대학교 정밀응용화학과
(2009년 7월 17일 접수)

Hydrogen Storage Technology by Using Porous Carbon Materials

Young Seak Lee[†] and Ji Sun Im

Department of Fine Chemical Engineering Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 303-764, Korea
(Received July 17, 2009)

본 총설에서는 최근 주로 연구되고 있는 활성탄, 탄소나노튜브, 팽창 흑연 및 활성 탄소 섬유 등 다공성 탄소재료를 중심으로 수소 저장량을 증대시키기 위한 기술 및 기 발표된 수소저장량과 그 장·단점에 대하여 고찰하였다. 수소저장능을 향상시키기 위한 탄소 내 기공의 최적의 크기는 0.6~0.7 nm로 조사되었다. 촉매의 경우 전이금속 및 그 금속 산화물이 많이 이용되었으며, 주로 다공성 탄소재료에 도핑을 통해 수소저장능을 향상시켰다. 수소저장 매체인 다공성 탄소재료 중에서 활성탄은 대량생산이 가능하여 가격이 비교적 저렴한 장점이 있고 탄소나노튜브는 튜브의 튜브 간 공간 외에도 내부공간에 수소를 저장할 수 있는 공간이 수소저장에 활용될 수 있다는 장점이 있다. 팽창 흑연은 흑연의 층 사이에 알칼리 금속의 삽입 시 층간 거리가 팽창하여 수소저장에 용이하고, 활성탄소섬유는 높은 비표면적과 발달된 미세기공이 수소흡착에 크게 기여한다는 점이 있다. 이러한 기존의 연구로 고려해 볼 때 다공성 탄소재료는 아직 달성되지 못한 DOE의 수소저장 목표치에 도달하기 위한 주요 유망한 후보재료 중의 하나이다.

The technologies for improving the capacity of hydrogen storage were investigated and the recent data of hydrogen storage by using various porous carbon materials were summarized. As the media of hydrogen storage, activated carbon, carbon nanotube, expanded graphite and activated carbon fiber were mainly investigated. The hydrogen storage in the carbon materials increased with controlled pore size about 0.6~0.7 nm. In case of catalyst, transition metal and their metal oxide were mainly applied on the surface of carbon materials by doping. Activated carbon is relatively cheap because of its production on a large scale. Carbon nanotube has a space inside and outside of tube for hydrogen storage. In case of graphite, the distance between layers can be extended by intercalation of alkali metals providing the space for hydrogen adsorption. Activated carbon fiber has the high specific surface area and micro pore volume which are useful for hydrogen storage. Above consideration of research, porous carbon materials still can be one of the promising materials for reaching the DOE target of hydrogen storage.

Keywords: hydrogen storage, carbon, porous materials, adsorption

1. 서 론

최근의 고도화된 산업사회에서, 화석연료의 사용에 의해 발생하는 심각한 환경오염과 부족한 화석연료의 보존량 때문에 대체에너지에 대한 연구가 매우 절실하게 요구되고 있다. 수소에너지는 지구상에 풍부하게 존재하는 물을 원료로 얻을 수 있고 연소 후 다시 물로 재순환됨으로 고갈의 가능성이 거의 없는 무한한 청정자원이다. 이렇듯 수소는 연소 시 물 이외의 어떠한 공해물질도 발생시키지 않는 청정 에너지이므로 각종 수송수단이나 발전시스템 등 주위의 거의 모든 분야에서 이용이 가능하다. 수소는 에너지 매체로서 다른 에너지 매체에 비해 몇 가지 뛰어난 장점을 가지고 있다. 수소는 연소 시 극소량의 질소가 생성되는 것을 제외하고는 공해물질이 배출되지 않으며, 중량당 에너지 밀도가 높다. 특히 수소에너지는 높은 효율의 연소에

의한 열에너지, 내연기관을 이용한 기계에너지, 연료전지분야에 이용할 수 있어 다양한 응용분야에서 그 중요성이 크게 부각되고 있다. 수소에너지를 사용하기 위한 기술은 제조, 저장, 응용의 3단계의 기술로 분류될 수 있으며, 현재 수소제조기술은 어느 정도 목표치를 달성하였으나 수소저장기술은 아직 DOE (US department of energy)에서 제시한 목표량을 달성하지 못하고 있는 실정이다. 다음 Table 1은 DOE에서 제시한 목표치를 나타내었다[1].

현재까지 개발된 수소저장방법으로는 액체수소저장법, 기체수소저장법, 그리고 수소저장합금의 형태로 저장하는 방법이다. 기체수소저장이나 액체수소저장방법은 상온에서 폭발위험성이 있으며 저장비용이 높다는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 고상물질에 대한 수소저장 연구를 시작하였다.

고상물질 중 먼저 연구되기 시작한 물질인 수소저장합금은 합금 자체의 무거운 질량과 수소저장 시 화학적 흡착을 하기 때문에 합금의 변질 그리고 사용 시 에너지를 다시 가해야 하는 단점이 있다. 이러한

[†] 교신저자 (e-mail: youngslee@cnu.ac.kr)

Table 1. DOE Targets for Hydrogen on-board Storage and Specific Data for a 5 kg H₂ System[1]

Storage parameter	2005	2010	2015
Gravimetric capacity (specific energy) (kW h kg ⁻¹)	1.5	2.0	3.0
Gravimetric capacity (specific energy) (kg H ₂ kg ⁻¹)	0.045	0.060	0.090
System weight (kg)	111	83	55.6
Volumetric capacity (energy density) (kW h l ⁻¹)	1.2	1.5	2.7
Volumetric capacity (energy density) (kg H ₂ l ⁻¹)	0.036	0.045	0.081
System volume (l)	139	111	62
Storage system cost (US\$ kW h ⁻¹)	6	4	2
System cost (US\$)	1000	666	333
Refueling rate (kg H ₂ min ⁻¹)	0.5	1.5	2.0
Refueling time (min)	10	3.3	2.5

문제점을 해결하기 위한 물질로 최근에는 탄소재료를 이용한 수소저장 방법이 주목 받고 있다. 다공성 탄소재료는 높은 비표면적을 가지며 수소가 물리적으로 흡·탈착을 하기 때문에 사용 시 다시 큰 에너지를 가할 필요가 없다. 또한 상대적으로 합금에 비하여 가볍기 때문에 저장시스템을 구성하는데 용이하다. 따라서, 본 논문에서는 최근 연구되고 있는 다공성 탄소재료인 활성탄(activated carbon), 탄소나노튜브(carbon nanotubes), 흑연 섬유(graphite fiber), 활성탄소섬유(activated carbon fiber) 등을 중심으로 그 수소저장 특성에 대하여 요약하였다.

2. 수소가스 저장능 측정법

수소저장 매체의 수소저장 능력을 측정하는 방법에는 3가지 방법이 주로 사용되고 있다. 일반적으로 가장 많이 사용되는 방법인 수소가 흡착됨에 따라 감소하는 용기 내부압력을 측정하는 부피측정법(volumetric method 또는 pressure composition temperature: PCT)과 미량저울을 사용하여 시료의 무게변화를 직접 측정하는 중량측정법(gravimetric method), 전기화학 반응을 이용한 전기화학방법 등이 있다[2].

2.1. 부피측정법(volumetric method 또는 pressure composition temperature: PCT)

이 방법은 일정한 온도에서 수소의 압력이 변화 되었을 경우의 수소 흡착량을 측정할 수 있다. 즉, 측정기에 수소가 출입하게 되면 단열압축과 단열팽창으로 측정기의 온도 변화가 발생하게 되며, 미세하게 변화된 온도가 다시 실험 온도로 안정화 된 후 수소 저장량을 반복 측정하게 된다. 시료에 흡착된 수소분자의 수는 대개 van der Waals 상태방정식을 사용하여 계산하며, 이로부터 흡착 수소량을 wt%로 환산 계산한다. 그러나 이 부피측정법은 사용 가능한 시료가 적을 경우 실험 오차가 크게 발생하고, 활성화가 쉽게 이루어지지 않는 단점이 있다.

2.2. 중량측정법(gravimetric method)

중량측정법은 특정한 온도에서 상변화나 분해 등에 의해 발생한 무게 변화를 연속적으로 측정할 수 있다. 즉, 측정하고자 하는 재료의 온도가 증가함에 따라 저장된 수소가 탈착하면서 생기는 질량의 변화를 확인하여 수소 저장량을 측정하는 방법이기 때문에 다른 방법들보

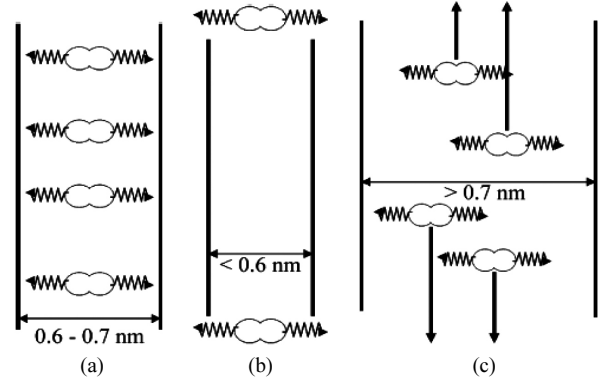


Figure 1. Mechanism of hydrogen adsorption based on the effects of pore size[3].

다 비교적 고온에서의 수소저장량을 측정 할 수 있다. 이 방법을 사용할 경우 수분에 의한 영향이 크기 때문에 수분을 최소화할 수 있도록 각별한 주위가 요구된다. 열탈착분석법(temperature-programmed desorption: TPD)은 액체질소온도(77 K)에서 시료에 수소를 흡착시킨 후 온도를 올려가며 탈착 가스량을 측정하는 분석 방법으로 온도 변화에 따른 수소저장량을 확인할 수 있다. 또한, 시료의 수분 등의 불순물을 제거하고, 시료를 냉각한 후 가열하는 동안의 수소의 흡착량과 탈착량을 측정할 수 있다. 그러나 이 방법은 고압의 수소를 사용할 수 없는 단점을 갖고 있다.

2.3. 전기화학방법

전기화학적 방법에 의한 수소저장은 탄소재료를 연료전지에 이용하기 위해서 많이 사용되는 방법이다. 이 방법으로 측정한 수소저장량은 보통 사이클이 진행될수록 매우 낮은 방전용량을 나타내는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하고 방전용량을 향상시키기 위하여 알칼리 금속을 도핑하여 이 단점을 극복하기 위한 연구가 진행되고 있다. 전기화학방법을 사용할 경우 정확한 수소저장량을 측정할 수 있으나 과정이 다른 수소 저장량 측정방법에 비하여 복잡하다는 단점을 가지고 있다.

3. 다공성 탄소재료를 이용한 수소흡착을 위한 주요인자

3.1. 탄소재료의 기공 형성 및 제어

다공성 탄소재료를 이용한 수소저장능 향상을 위해 비표면적 및 기공의 크기제어에 관한 연구가 활발히 진행되었다. 초기에는 다공성 탄소재료가 높은 비표면적을 가질 때 수소저장능이 향상하는 연구 등이 활발히 진행되었으나 최근에는 기공크기의 제어에 의해 탄소재료가 0.6~0.7 nm의 크기를 갖는 micro pore가 수소저장에 더 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[3]. Figure 1은 기공크기에 따른 수소저장 메커니즘을 나타낸다. 기공의 크기가 0.6 nm보다 작은 경우 수소분자가 들어가기 힘들고 0.7 nm보다 큰 경우 수소분자를 가두어 저장하기가 힘들다. 따라서 0.6~0.7 nm의 기공 크기를 가질 때 수소분자가 물리적으로 저장되기 용이하다. 이는 Monte-Carlo 시뮬레이션에 의해 수소저장에 적합한 탄소재료의 기공크기를 유추한 결과와 매우 흡사한 결과를 보여주고 있다[3].

Table 2는 각기 다른 조건의 활성화법에 의해 만들어진 샘플들의 기공구조와 수소저장량을 나타낸다[3]. 샘플 PH-M8의 비표면적이 샘플

Table 2. Textural Properties and Hydrogen Uptake of Samples[3]

	As-received	ZC-W2	ZC-W4	ZC-W6	PH-M4	PH-M6	PH-MS
S_{BET}^a (m ² /g)	17	334	777	944	1410	2006	2420
V_T^b (cc/g)	0.03	0.43	0.53	0.96	0.75	1.88	2.39
V_M^c (cc/g)	0.02	0.24	0.32	0.47	0.57	0.86	1.04
$F_{M/V}^d$ (%)	67	56	60	49	76	46	44
V_H^e (cc/g)	0.001	0.015	0.057	0.084	0.009	0.018	0.035
A_H^f (Σ wt%)	0.02	0.53	0.71	1.54	0.67	0.91	1.03

^a S_{BET} : BET specific surface area.

^b V_T : total pore volume.

^c V_M : HK micropore volume.

^d $F_{M/V}$: fraction of micropore.

^e V_H : pore volume (in the range of pore width from 0.6 to 0.7 nm).

^f A_H : amount of hydrogen adsorption.

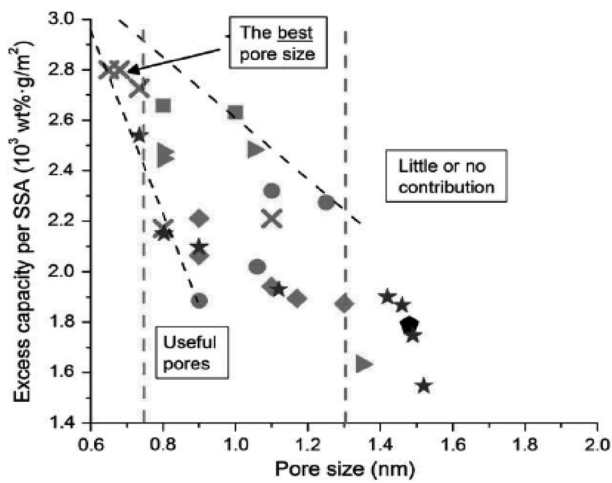


Figure 2. Hydrogen uptake of porous carbons with various pore size[4].

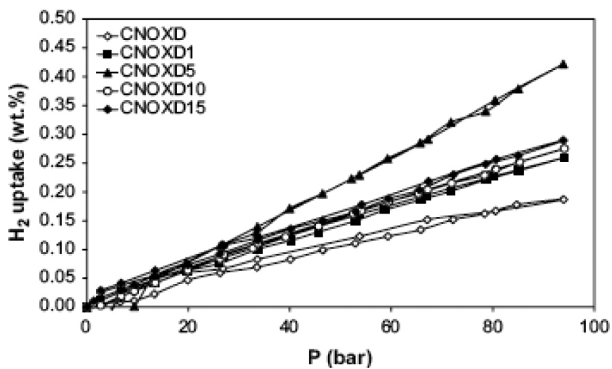


Figure 3. Hydrogen storage of Ni doped spherical carbon[5].

ZC-W6에 비해 대략 2.5배가 높음에도 불구하고 수소저장량은 더 낮다. 이는 0.6~0.7 nm의 크기를 갖는 기공의 부피는 ZC-W6이 두 배 이상 더 높은 사실에서 기인한다. 따라서 비표면적이 높아짐에 따라서 수소저장량이 증가한다는 예전의 보고보다 활성화 공정에서 생긴 기공이 어떤 구조와 크기를 갖느냐가 더 중요하다는 사실을 알 수 있다.

Yury Gogotsi 그룹[4]은 Figure 2에 보여지는 바와 같이 기공크기 분포에 따른 수소흡착 기여도를 발표하였다. 위에서 설명한 바와 같이 0.6~0.7 nm의 기공크기를 가질 때 수소흡착에 대한 기여도가 가장 컸으며, 기공크기가 1.3 nm 이상일 때에는 수소저장에 대한 기여

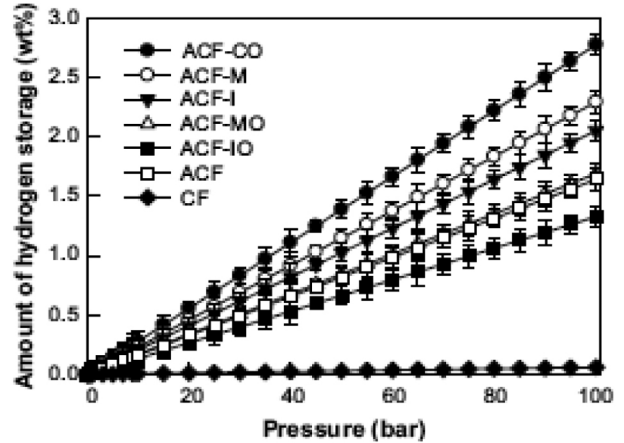


Figure 4. Hydrogen storage using various transition metal and their metal oxide on activated carbon fibers[6].

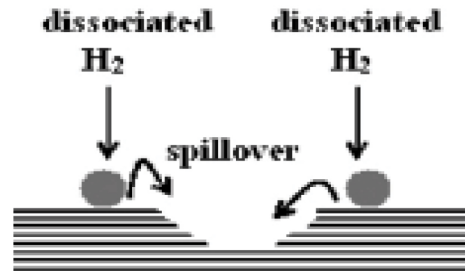


Figure 5. Mechanism of hydrogen storage based on the effects of spillover phenomenon[7].

도가 현저히 줄어드는 것을 알 수 있다.

3.2. 촉매의 영향

다공성 탄소재료의 수소저장능을 향상시키기 위하여 다양한 촉매들이 연구되어 왔다. 이 중 전이금속 및 산화물을 다공성 탄소재료의 표면에 도핑하여 수소저장능을 향상시킨 결과들이 많이 보고되었다 [5,6]. 일례로, 최근 Arenillas 그룹[5]은 Figure 3에 보여지는 것과 같이 탄소나노구조체에 니켈을 도핑하여 수소저장능이 향상될 수 있음을 밝혀내었다.

이 밖에도 여러 종류의 전이금속 및 산화물들이 다공성 탄소재료에 도핑 후 수소저장능이 향상되었다는 많은 결과들이 보고되었다[6]. 본 실험실에서 이루어진 전이금속과 그 산화물들의 수소저장능 향상을 위한 촉매로서의 역할을 조사하여 Figure 4에 도시하였다. 같은 종의 전이금속과 그 산화물을 비교하였을 때, 한 분자당 촉매역할은 전이금속산화물이 더 좋으나, 시스템의 전체 무게를 고려할 때 전이금속이 더 좋을 수 있다. 또한 전이금속 산화물이 열처리에 의해 전이금속으로 환원되는 경우 발생한 산소에 의해 탄소재료의 활성화가 이루어져 시너지 효과를 관찰할 수 있었다[6].

이러한 전이금속 종에 의한 수소저장능 향상에 대한 메커니즘을 규명하고자 많은 연구들이 이루어졌는데, 아직까지 정확한 메커니즘은 규명되지 못하고 있는 실정이다. 기존에는 Figure 5에 도시된 바와 같이 수소분자가 전이금속에 의해 해리되어 탄소재료의 기공 내에 저장되는 스피로-오버(spill over) 현상이 주 메커니즘이라는 연구결과가 많이 보고되었으나[5,6], 요즘에는 타당성이 떨어진다는 의견이 많이 제기되고 있다[7].

Table 3. Capacity of Hydrogen Adsorption by Activated Carbon

Type of carbonaceous material	Temperature, K	Pressure, MPa	Hydrogen uptake, w/w%	Ref.
Microporous activated carbon	77	4	3.8	[8]
Chemically activated carbons	77	4	5.6	[9]
Super activated carbon	77	2	5	[10]
Activated carbons	77	3.5	~5.2	[11]
Microporous activated carbons, oxygenated	77	0.1~1	2.5~3	[12]
Microporous activated carbons	20~298	0.1~100	0.5~5.5	[13-16]
High purity chemically activated carbons	13.8	0.007	4	[17]
Microporous activated carbon	298	20	1	[18]
High purity chemically activated carbons	298	1-2	< 4	[17]
Activated carbons	298	10	1	[18]
Microporous activated carbons	298	10	0.85	[19]

Table 4. Capacity of Hydrogen Adsorption by Carbon nanotubes

Sample	Purity	Temperature, K	Pressure, MPa	Hydrogen uptake, w/w%	Ref.
Aligned SWCNT	Purified	Ambient	11	4	[20]
SWCNT	Purified	Ambient	4.8	1.2	[21]
SWCNT-Ti-6Al-4V	Purified	Ambient	0.08	1.7	[22]
CNT	Purified	298~773	0.1	0	[23]
MWCNT	Unpurified	298	-	0.5	[24]
MWCNT	Unpurified	293	6.5	2	[25]
SWCNT	Purified	77	0.2	6	[26]
Aligned MWCNT	High	298	10	3	[27]
Aligned MWCNT	High	290	10	2.4	[28]
Random MWCNT	High	298	10	0.68	[27]
MWCNT	High	300	7.0	0.7~0.8	[29]
SWCNT	Unpurified	295	0.1	0.93	[30]
SWCNT	Unpurified	77	0.1	2.37	[30]
Ag-MWCNT	Purified	298	2.3	0.86	[31]
TiO ₂ -MWCNT	Purified	298	1.8	0.40	[32]
MWCNT	High basic treated	373~823	0.1	4.47	[33]
MWCNT	Purified	143	7.5	3.5	[34]
Pd-CNT	-	Ambient	10.728	4.5	[35]
Pt-MWCNT	Purified	125~298	0.1~10	3.1	[36]

4. 여러 가지 다공성 탄소재료를 이용한 수소저장 평가

4.1. 활성탄을 이용한 수소저장

활성탄은 뛰어난 흡착능 때문에 흡착제로서의 연구가 예전부터 활발히 진행되어 왔다. 특히 다른 탄소재료에 비하여 대량생산이 가능하여 비교적 가격이 저렴하고 공업적 사용이 용이한 장점을 가지고 있다. 따라서 수소저장에 적합한 물질로 평가 받고 있으며 활성탄의 수소 흡착 메커니즘에 대한 연구가 많은 연구그룹에 의해 진행되어 왔다[8-13]. Table 3에 활성탄을 이용하여 수소저장능을 측정한 최근의 연구결과를 정리하였다[8-19]. 수소저장능 측정 조건은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 상온에서 높은 압력까지 측정할 경우와 낮은 온도(77 K)의 낮은 압력에서 측정할 경우이다. 낮은 온도에서 측정할 경우 10 MPa의 압력까지 측정하였을 경우 2~5 wt%, 상온에서 측정할

경우 2 wt% 내외가 대부분이며, 촉매의 사용유무에 따라 수소저장량이 증가할 수 있으나 4 wt%를 넘기기 힘든 것으로 보고되고 있다.

4.2. 탄소나노튜브(carbon nanotube: CNT)를 이용한 수소저장능 평가

탄소나노튜브는 일본전기회사(Nippon electronic corporation, NEC) 부설연구소의 Sumio Iijima박사에 의해 처음으로 보고된 이래[2], 뛰어난 전기적, 물리적 특성과 높은 비표면적 때문에 다양한 분야에서 많은 연구가 이루어졌다. 탄소나노튜브는 말린 형태에 따라서 단일벽 탄소나노튜브(single-walled CNT: SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled CNT: MWCNT), 다발형 탄소나노튜브(rope CNT)로 구분된다. 현재까지 발표된 탄소나노튜브를 이용한 수소저장능은 그 오차가 0.1에서 20 이상 wt%까지 그 범위가 매우 넓다. 하지만 촉매를 사용하여 수소저장능을 향상시켜도, 탄소나노튜브를 이용해서 10 wt% 이상의 수소저장능을 얻기 힘들다는 것이 중론이다. Table 4에 탄소나

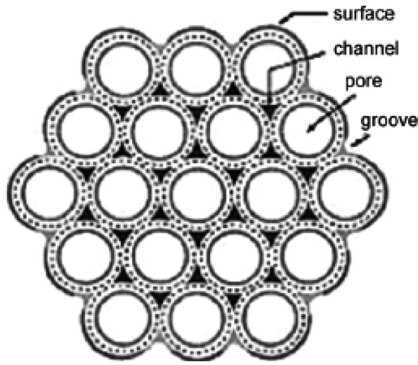


Figure 6. Mechanism of hydrogen storage by using carbon nanotubes[37].

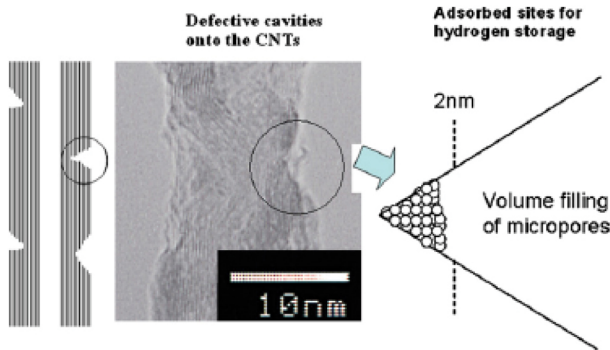


Figure 7. Mechanism of hydrogen storage of KOH activated carbon nanotubes[38].

노튜브를 이용하여 수소저장능을 평가한 최근 논문 중 신뢰할 만한 결과를 정리하였다[20-36].

탄소나노튜브를 이용한 수소저장 메커니즘 연구에 의하면 수소분자는 아래 설명한 바와 같이 네 공간에 저장된다고 보고되고 있다.

- 탄소나노튜브 내부
- 탄소나노튜브 외부
- 탄소나노튜브의 다발(bundle and rope) 사이
- 이중벽탄소나노튜브(MWCNT)의 층간 사이

이 중 수소분자를 가장 효율적으로 저장할 수 있는 공간은 탄소나노튜브의 내부이다. 하지만 이 경우 튜브의 끝이 열려있어야 된다는 조건이 필요하고 튜브길이가 비교적 짧아야 수소저장에 용이한데 실제로 튜브의 반경 대 길이 비는 보통 10000 이상이다. 따라서 탄소나노튜브의 내부로 들어가는 수소분자의 양은 기대치만큼 나오기 힘들다. 이러한 문제를 해결하고자 최근에는 이중벽 탄소나노튜브를 표면 개질하여 탄소나노튜브 벽에 결점(defect)을 만들어 수소분자가 흡·탈착될 수 있는 통로를 만들어 주는 연구가 진행되고 있다[38]. Figure 7은 이중벽 탄소나노튜브를 KOH를 이용하여 화학적 활성화처리를 함으로써 수소저장능을 향상시킨 모식도와 TEM 사진이다.

4.3. 팽창 흑연(Expanded Graphite)을 이용한 수소저장

그래파이트 탄소재료를 이용한 수소저장능은 그래파이트의 층간의 공간에 수소분자를 저장하려는 시도에서 시작되었다. 전형적인 그래파이트의 층간 거리는 3.354 Å이다[39]. 이 수치는 앞에서 언급한 수소저장에 적합한 탄소층 간의 거리 0.6~0.7 nm에 비하여 작다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 다음과 같은 방법들이 시도되었다.

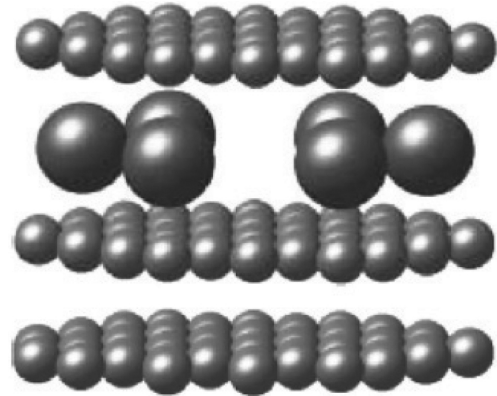


Figure 8. Expansion of graphite by intercalation of alkali metals[40].

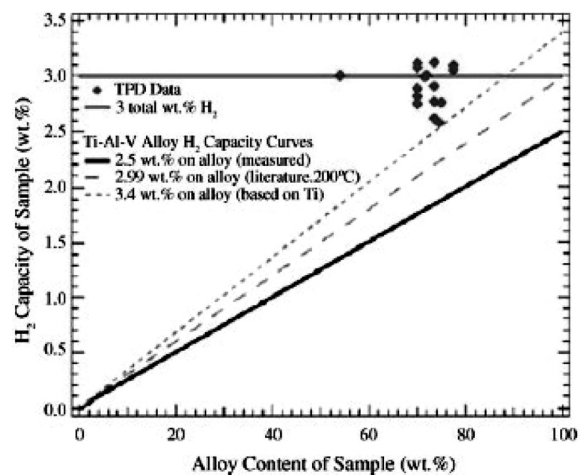


Figure 9. Enhanced hydrogen storage by mixture of Ti and SWCNT[44].

4.3.1. 알칼리금속의 층간 삽입에 의한 층간 거리 확장

Figure 8은 칼륨금속의 그래파이트 층간 삽입에 의해 층간 거리가 팽창되는 모식도를 나타낸 것이다. 이렇게 팽창된 그래파이트 층간 공간에 의해 수소저장능이 향상된다는 결과가 보고되고 있다[41]. 다만 이렇게 팽창된 그래파이트 층간 공간도 층의 면적이 너무 넓으면 수소분자의 물리적 흡·탈착에 불리하다는 제약이 있다.

4.3.2. 탄소재료의 전기적 특성 변화

탄소재료의 전기적 특성변화에 의한 수소저장능의 향상 또한 보고되었다. T. Yildirim 그룹 등은 티타늄 원자를 단일벽 탄소나노튜브에 코팅시킴으로써 수소저장능을 8 wt%까지 향상시킬 수 있다는 결과를 보고하였다[42]. 이는 탄소의 전자구조 변화에 의한 탄소, 티타늄 그리고 수소 간의 상호관계에 기인한다고 설명하고, 이러한 촉매적 효과를 Kubas binding을 이용하여 설명하였다.

4.3.3. 하이브리드 재료

탄소나노튜브를 다른 수소저장매체와 혼합하여 사용하였을 경우 시너지 효과에 의한 수소저장능을 향상시킬 수 있다는 결과가 보고되고 있다[43]. 이런 효과는 격자 및 전자 구조의 변화에 의하여 기인한다고 해석되고 있다. T. Yildirim 그룹 등은 티타늄과 단일벽탄소나노튜브의 혼합에 의하여 수소저장능을 2~8 wt%까지 얻을 수 있다고 보고하였다[43].

Table 5. Capacity of Hydrogen Adsorption by Expanded Graphite

Type of carbonaceous material	Temperature, K	Pressure, MPa	Hydrogen uptake, w/w%	Ref.
GNFs	300	8	10~15	[45,46]
GNFs	293	12	6.5	[47]
Grphitic carbons	100~200	0.5	0.09~1.1	[48]
GNF	300	12	6.5	[49]
GNF	300	12	6.5	[50]
GNF	300	12	10	[51]
Grphite	> 600	1	7.4	[52]
Platelet graphite nanofibers (PGNFs)	298	4.83	3.3	[53]
Graphite + Fe	> 600	1	3.9	
Graphite + Co	> 600	1	1.8	[54]
Graphite + Ni	> 600	1	0.92	
Graphite + Cu	> 600	1	0.97	
Pt-doped GNFs	298	10	3.4	[55]

Table 6. Capacity of Hydrogen Adsorption by Activated Carbon Fiber

Type of material	Temperature, K	Pressure	Hydrogen uptake, w/w%	Ref
CNF	298 K	10 MPa	3.98 wt%	[57]
ACF	77 K	1 MPa	3.03 wt%	[56]
CNF + ZnCl	303 K	3 Mpa	1.54 wt%	[3]
CNF	-	9 MPa	4.3 wt%	[58]
ACF-CO	303 K	10 Mpa	2.77 wt%	[6]
ACNF	303 K	10 MPa	0.42 wt%	[59]

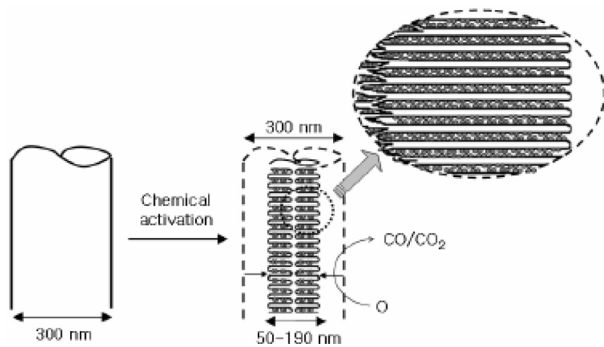


Figure 10. Mechanism of hydrogen storage by using activated electrospun carbon nanofibers[60].

4.4. 활성탄소섬유를 이용한 수소저장

활성탄소섬유를 이용한 수소저장에 대한 연구는 활성탄소섬유가 갖는 섬유상과 미세기공(micro pore)이 갖는 장점을 수소저장능 향상에 이용하고자 연구되었다[3,56-58]. 현재 시중에서 판매하는 활성탄소섬유는 80% 이상이 미세기공으로 이루어져 있어, 수소저장능 평가에 많이 이용되고 있다. Table 6에 현재까지 발표된 활성탄소섬유를 이용한 수소저장 데이터를 정리하였다[56-59].

본 저자는 전기방사법을 이용하여 활성탄소섬유를 제조한 경우 나노크기의 섬유 직경이 수소저장능에 유리할 수 있음을 연구하였다. 전기방사법을 이용하여 섬유를 제조할 경우 비표면적이 거의 없는 섬유(non-porous fiber)가 제조되는데, 활성화법의 조건을 조절함으로써 일정한 크기의 기공크기를 갖는 활성탄소섬유를 만들면 수소저장능

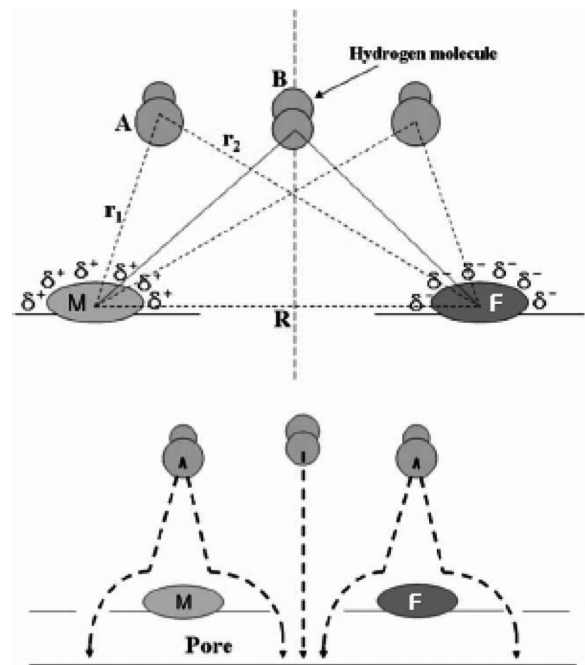


Figure 11. Suggested mechanism of MCF (metal-carbon-fluorine) for improved hydrogen storage[61].

이 크게 향상될 수 있음을 보고하였다[3]. Figure 10은 활성화 처리된 전기방사나노섬유의 기공에 수소분자가 효율적으로 저장될 수 있다는 모식도를 나타낸 것이다. 이러한 활성화 처리된 탄소나노섬유에 금속(metal)과 불소(fluorine)를 이용하여 두 측면이 갖는 전기음성도의 차이에 의하여 수소분자가 다공성 탄소재료의 기공 내에 더욱 효율적으로 저장될 수 있는 MCF (metal-carbon-fluorine) 시스템을 발표하였다[61]. Figure 11은 MCF 시스템의 모식도이며, 두 측면간의 전기음성도 차이가 어떻게 수소저장에 용이하게 작용하는지 보여준다.

5. 결 론

본 총설에서는 최근 주로 연구되고 있는 활성탄, 탄소나노튜브, 팽

창 흑연 및 활성 탄소 섬유 등 다공성 탄소재료를 중심으로 개발된 수소저장량과 그 장·단점에 대하여 고찰하였다. 다공성 탄소재료를 이용하여 수소를 높은 효율에서 저장하기 위한 요구조건은 높은 비표면적, 넓은 미세 세공 부피, 적당한 세공 크기와 촉매의 사용 등으로 요약되었다. 특히 최근에 연구되고 있는 나노크기의 다공성 탄소재료로 탄소나노튜브나 활성탄소나노섬유의 경우 중요한 수소저장매체로서 사용될 가능성이 여전히 큰 것으로 보고되고 있다.

참고 문헌

1. A. Bouza, C. J. Read, S. Satyapal, and J. Milliken, DOE Hydrogen Program, FY, Program Rev. (2004)
2. J. W. Kim, Hydrogen storage, ed. G. B. Kim, **1**, 223, Seoul (2005).
3. J. S. Im, S. J. Park, T. J. Kim, Y. H. Kim, and Y. S. Lee, *J. Colloid Interf. Sci.*, **318**, 42 (2008).
4. Y. Gogotsi, C. Portet, S. Osswald, J. M. Simmons, T. Yildirim, G. Laudisio, and J. E. Fischer, *Int. J. Hydrogen Energy*, In Press (2009).
5. L. Zubizarreta, J. A. Menéndez, J. J. Pis, and A. Arenillas, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 3070 (2009).
6. J. S. Im, S. J. Park, T. J. Kim, and Y. S. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 3382 (2009).
7. C. H. Chen and C. C. Huang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 237 (2007).
8. M. Kunowskya, B. Weinbergerb, F. L. Darkrimb, F. S. Garcí'aa, D. C. Amorosa, and A. L. Solanoa, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 3091 (2008).
9. M. Jorda-Beneyto, F. Suarez-García, D. Lozano-Castello, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 293 (2007).
10. W. C. Xua, K. Takahashia, Y. Matsuo, Y. Hattoria, M. Kumagaia, S. Ishiyamab, K. Kanekoc, and S. Iijimad, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 2504 (2007).
11. H. Y. Tiana, C. E. Buckleya, S. B. Wangc, and M. F. Zhoud, *Carbon*, **47**, 2112 (2009).
12. P. A. Georgiev, D. K. Ross, P. Albers, and A. J. Ramirez-Cuesta, *Carbon*, **44**, 2724 (2006).
13. L. Schlapbach and A. Zuttel, *Nature*, **414**, 353 (2001).
14. M. Shiraishi, T. Takenobu, H. Kataura, and M. Ata, *Appl. Phys. A*, **78**, 947 (2004).
15. Y. Li, D. Zhao, Y. Wanga, R. Xue, Z. Shen, and X. Li, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 2513 (2006).
16. P. A. Gordon and R. B. Saeger, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4647 (1999).
17. R. H. Bauhman, A. A. Zakhidov, and W. A. Heer, *Science*, **297**, 787 (2002).
18. P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J. Y. Lin, and K. L. Tan, *Nature*, **420**, 302 (2002).
19. H. K. Jin, Y. S. Lee, and L. P. Hong, *Catal. Today*, **120**, 399 (2007).
20. C. Liu, Q. H. Yang, Y. Tong, H. T. Cong, and H. M. Cheng, *Appl. Phys. Letter*, **80**, 2389 (2002).
21. M. R. Smith, E. W. Bittner, W. Shi, J. K. Johnson, and B. C. Bockrath, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3752 (2003).
22. M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, U. Detlaff-Weglikowska, A. Quintel, G. S. Duesberg, Y. M. Coi, P. Downes, M. Hulman, S. Roth, I. Stepanek, and P. Bernier, *Appl. Phys. A*, **72**, 129 (2001).
23. M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, A. Quintel, V. Skakalova, Y. M. Coi, U. Detlaff-Weglikowska, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier, A. Leonhardt, and J. Fink, *J. Alloys Compd.*, **654**, 330 (2001).
24. M. Ritschel, M. Uhlemann, O. Gutfleisch, A. Leonhardt, A. Graff, C. Taschner, and J. Fink, *Appl. Phys. Letter*, **80**, 2985 (2002).
25. R. G. Ding, G. Q. Lu, and Z. F. Lan, unpublished results (2003).
26. B. K. Pradhan, A. Harutyunyan, D. Stojkovic, P. Zhang, M. W. Cole, V. Crespi, H. Goto, J. Fujiwara, and P. C. Eklund, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **706**, 331 (2002).
27. H. Zhu, A. Cao, X. Li, C. Xu, Z. Mao, D. Ruan, J. Liang, and D. Wu, *Appl. Surf. Sci.*, **178**, 50 (2001).
28. A. Cao, H. Zhu, X. Zhang, X. Li, D. Ruan, C. Xu, B. Wei, L. Liang, and D. Wu, *Chem. Phys. Letter*, **342**, 510 (2001).
29. A. Badzian, T. Badzian, E. Breval, and A. Piotrowski, *Thin Solid Films*, **170**, 398 (2001).
30. N. Nishimiya, H. Ishigaki, H. Takikawa, M. Ikeda, Y. Hibi, T. Sakakibara, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi, *J. Alloys Compd.*, **339**, 275 (2002).
31. S. Rather, M. Naik, S. W. Hwang, A. R. Kim, and K. S. Nahm, *J. Alloys Compd.*, **475**, L17 (2009).
32. S. Rather, M. Naik, R. Zacharia, S. W. Hwang, A. R. Kim, and K. S. Nahm, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 961 (2009).
33. C. H. Chen and C. C. Huang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 237 (2007).
34. R. B. Rakhi, K. Sethupathi, and S. Ramaprabhu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 381 (2008).
35. S. Mu, H. Tang, S. Qian, M. Pan, and R. Yuan, *Carbon*, **44**, 762 (2006).
36. A. L. M. Reddy and S. Ramaprabhu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 3998 (2007).
37. K. A. Williamms and P. E. Eklund, *Chem. Phys. Letter*, **320**, 352 (2000).
38. C. H. Chen and C. C. Huang, *Sep. Purif. Technol.*, **65**, 305 (2009).
39. R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen, and G. Wolf, *J. Power Sourc.*, **159**, 781 (2006).
40. C. C. Ahn, J. J. Vajo, R. Yazami, D. W. Brown, and R. C. Bowman, DOE Hydrogen Program, FY, Progress Report (2002).
41. T. Enoki, M. Suzuki, and M. Endo, Oxford University Press, Oxford (2003)
42. T. Yildirim and S. Ciraci, *Phys. Rev. Letter*, **94**, 175501 (2005).
43. T. Yildirim, J. Iniguez, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B*, **72**, 153403 (2005).
44. A. C. Dillon, P. A. Parilla, T. Gennet, K. E. H. Gilbert, J. L. Blackburn, Y. H. Kim, Y. Zhao, S. B. Zhang, J. L. Alleman, K. M. Jones, T. McDonald, and M. Heben, DOE Hydrogen Program, FY, Progress Report (2004).
45. B. K. Gupta and O. N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 825 (2000).
46. C. Zhang, X. Lu, and A. Gu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 1271 (2004).
47. H. M. Cheng, C. Liu, Y. Y. Fan, F. Li, G. Su, and H. T. Cong, *Zeitschrift für Metallkunde*, **91**, 306 (2000).
48. Y. F. Yin, T. Mays, and B. McEnaney, *Langmuir*, **16**, 10521 (2000).
49. N. Rodriguez, MRS Fall Meeting, **6**, D11, Boston (1996).
50. D. J. Browning, M. L. Gerrard, J. B. Laakeman, I. M. Mellor, R. J. Mortimer, and M. C. Turpin, *Proc. 13th World Hydrogen Energy Confer.*, eds. Z. Q. Mao and T. N. Veziroglu, 580, Beijing,

- China (2000).
51. B. K. Gupta, K. Awasthi, and O. N. Srivastava, *Proc. 13th World Hydrogen Energy Confer.*, eds. Z. Q. Mao and T. N. Veziroglu, 487, Beijing, China (2000).
52. L. Schlappach and A. Zuetzel, *Nature*, **414**, 353 (2001).
53. C. W. Huang, H. C. Wu, and Y. Y. Li, *Separation and Purification Tech.*, **58**, 219 (2007).
54. S. Isobe, T. Ichikawa, J. I. Gottwald, E. Gomibuchi, and H. Fujii, *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 535 (2004).
55. B. J. Kim, Y. S. Lee, and S. J. Park, *J. Colloid Interface Sci.*, **318**, 530 (2008).
56. F. Salvador, M. J. Sánchez-Montero, J. Montero, and C. Izquierdo, *J. Power Sourc.*, **190**, 331 (2009).
57. W. Z. Hong, S. L. Xue, J. C. Li, L. X. Cai, H. W. De, and Q. M. Zong, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 670 (2003).
58. W. Z. Hong, H. L. Chun, S. L. Xue, L. X. Cai, Q. M. Zong, L. Ji, and H. W. De, *Mater. Lett.*, **57**, 32 (2002).
59. J. M. Blackman, J. W. Patrick, A. Arenillas, W. Shi, and C. E. Snape, *Carbon*, **44**, 1376 (2006).
60. J. S. Im, S. J. Park, and Y. S. Lee, *Mater Res Bull*, **In Press** (2009).
61. J. S. Im, S. J. Park, and Y. S. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 1423 (2009).