

탄소나노튜브를 이용한 수소 저장



이영희
(전북대학교)

1. 머리말

최근 탄소나노튜브의 연구가 활발해지면서 이를 이용한 다양한 응용이 연구되어 왔다. 그 중 하나로서 탄소나노튜브가 속이 비어 있고 상대적인 표면적이 넓다는 특징을 이용하여 상당히 많은 양의 수소를 가역적으로 흡착 및 저장시키려는 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 이는 미래의 연료인 수소의 저장용기로 응용될 수 있을 뿐만 아니라, 2차 전지로도 쓸 수 있을 가능성이 있어 이 분야에서 많은 관심을 불러일으키고 있다. 특히 전기자동차에 수소저장용기로 사용하기 위해서는 필수적으로 안정해야 하는데, 나노튜브는 탄소로 이루어져 있으므로 안정성은 문제되지 않으며, 또한 가벼워 저장 밀도가 높을 수 있다. 그러나 어떻게 수소가 흡착되는지, 얼마나 많은 양을 저장할 수 있는지에 대한 연구는 아직 충분하지 않고, 또한 얼마나 많이 저장해야 응용이 가능한지에 대한 지표가 없어 문제가 되어왔다. 이에 대해 최근 미국의 Department of Energy (DOE)에서는 탄소재료에 수소를 저장하여 자동차에 응용하기 위해서는 6.5 wt% (전체 전극의 무게와 수소의 무게비), 혹은 63 Kg H₂/m³가 필요하다고 발표했다.⁽¹⁾ 이는 전기자동차가 한 번 충전하여 500 km를 달릴 수 있는 양에 해당한다.

최근 연구결과에 따르면 탄소섬유나 탄소나노튜브를 이용하여 7 wt% 이상의 수소저장량을 얻었다는 연구결과들이

발표되고 있어 탄소를 수소저장용기로 이용할 수 있을 가능성이 한층 높아졌다. 하지만, 일부그룹의 결과는 재연성이 없고 실험결과마다 차이가 있어 더 많은 실험결과가 나와 그 실용성 여부를 결정할 수 있을 것으로 보인다. 또 한가지의 어려움은 수소 흡착모델이나 저장용량에 관한 이론적인 모델이 없어 실험결과에 대한 지표가 전혀 존재하지 않는다는 것이다. 이 글에서는 우선 이제까지 진행되어 온 실험적, 이론적 연구 결과를 소개하고 탄소나노튜브의 수소저장용기로서의 응용가능성에 대해 검토하며 앞으로 해결되어야 할 문제를 토의하려고 한다.

2. 실험결과

이제까지 진행되어 온 수소저장량은 표 1에 요약되어 있다. 수소를 저장하는 방법은 저온이나 상온에서 고압으로 수소를 저장하는 법과, 전기 화학적으로 충방전법에 의해 수소를 저장하는 법 두 가지가 있다. 미국 Northeastern 대학의 Rodriguez 연구팀은 최근 탄소섬유에 수소를 70 wt% 정도를 넣을 수 있다고 발표하여 전세계를 깜짝 놀라게 했다.⁽⁴⁾ 이 경우 대략 상온에서 10 기압 정도의 압력을 가하여 수소를 저장한 것으로 시료에 따라 이 값이 10-70 wt%까지 변하였다. 시료준비조건이 불확실하게 기술되어 있지만 시편의 길이는 대략 10~100µm 이고 비표면적이 수십 내지 수백 Å²을

표 1. 각 연구그룹에서 발표된 최대수소저장량

| 물질 | 저장량 (H ₂ wt%) | 온도 (K) | 압력 (기압) | 참고 문헌 |
|-------------------------|-----------------------------|-----------|------------|----------|
| 단층벽나노튜브 (저순도) | 5~10 | 133 | 0.40 | 2 |
| 단층벽나노튜브 (고순도) | ~4 | 300 | 0.40 | 3 |
| 흑연미세섬유 (herringbone) | 67.55 | 298 | 113.5 | 4 |
| 흑연미세섬유 | 0.4 | 약298~773 | 1.01 | 5 |
| Li 도핑된 흑연미세섬유 | 20.0 | 약473~673 | 1.01 | 5 |
| K 도핑된 흑연미세섬유 | 14.0 | <313 | 1.01 | 5 |
| 단층벽나노튜브 (고순도) | 8.25 | 80 | 71.8 | 6 |
| 단층벽나노튜브 (약 50% 순도) | 4.2 | 300 | 101 | 7 |
| 단층벽나노튜브 (10,10) | 14 | 이론 | 이론 | 8 |

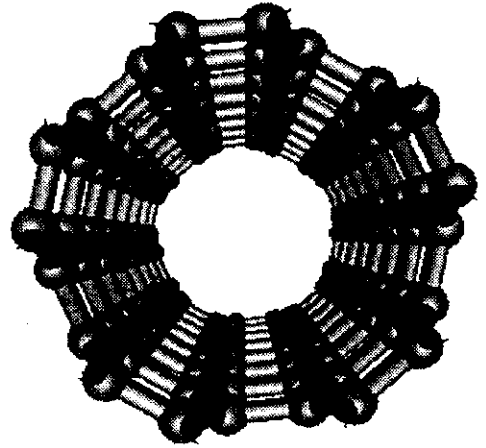


그림 1-1. 단층탄소나노튜브



그림 1-2. 다층탄소나노튜브

보여주었다. 그러나 투과전자현미경 사진이나 선택영역회절 패턴 등에 관한 정보가 없고, 수소가 삽입될 때 예견되는 c축 격자상수 늘어남에 관한 정보도 없어 많은 의혹이 제기되었다. 더구나 이 실험결과는 전세계에서 아무도 재현할 수 없었고 상기 연구팀에서조차 재현성이 없어 아무도 믿는 사람이 없었다 (최근 본인들의 실수를 인정한 것으로 여겨짐).

탄소나노튜브를 이용해 수소를 저장하려는 실험은미국 IBM의 Dillon 등에 의해 처음 수행되었다.⁽²⁾ 정제되지 않은 단층탄소나노튜브(그림 1-1)를, 사용하여 133 K, 0.03 GPa 일 때 5-10 wt% 정도의 수소 저장량을 얻었다. 이 시료는 탄소나노튜브 이외에도 성장 때 도입된 전이금속과 탄소입자가 포함되어 있었다. 수소가 저장된 위치를 알기 위해 이 그룹은 Temperature-Programmed Desorption (TPD) 실험을 수행했다. 저온에서 흡착량 피크가 나타나는 것 이외에도 온도가 290 K일 때 두 번째 피크가 나타나는 것으로 보아 수소가 단순히 탄소나노튜브벽에 흡착된 것 이외에도 튜브내부의 빈 공간에 저장될 수 있다는 결론을 내렸다. 만약 튜브 끝이 열려 있다면 그 끝을 통해 수소분자가 모세관 현상에 의해 튜브로 유입될 수 있다는 사실은 이전에 Broughton 등의 이론그룹에 의해 제안되었는데⁽⁹⁾, 이 방법으로는 수소분자가 튜브 끝을 통해 가역적으로 흡착 및 탈착이 가능하다. 이 그룹은 그 이후 고순도의 탄소나노튜브 시

료를 사용하여 상온, 500 torr에서 4 wt%의 수소를 저장하는데 성공했으며 대부분의 수소가 탄소나노튜브 내부에 갇혀 있음을 밝혀 냈다. 또 중국, 미국 팀은 상온, 고압(100기압) 하에서도 단층탄소나노튜브 시료를 사용하여 4 wt% 정도의 수소를 저장할 수 있음을 발표했다.⁽⁷⁾ 이 경우 시료는 황을 사용하여 전기방전법에 의해 만들어졌고 약 50%의 탄소나노튜브를 포함하고 있으며 염산용액에 담긴 다음 500 ℃의 진공에서 건조되었다. 또 미국의 Smalley 그룹에서도 레이저중작법에 의해 얻어진 단층탄소나노튜브를 이용하여 80 K, 70 기압의 조건으로 약 8 wt%의 수소를 저장할 수 있었다.⁽⁶⁾ 이때 사용된 시료는 고순도 시료였으며 대부분이 다발을 이루고 있었다(그림 1-3). 압력이 40 기압 정도로 증가하면 갑자기 수소저장능력이 증가하였고 튜브의 부피가 증가한 것으로 보아 이 그룹은 다발사이에서 수소가 저장되었다가 다발이 흩어지면서 탄소나노튜브의 표면적이 증가하여 수소흡

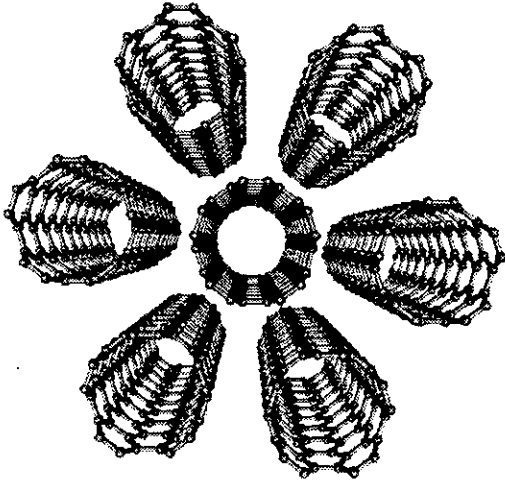


그림 1-3. 다발 구조

착이 늘어난 것으로 해석하였다. 최근 국내에서도 서울대 박영우 교수 연구팀도 전기방전법에 의해 합성된 단층탄소나노튜브를 이용하여 상온, 고압 (100기압) 하에서 4~6 wt%의 수소를 저장할 수 있음을 보여주었다.^[10]

이상은 도핑되지 않은 탄소나노튜브 시료를 이용한 연구 결과였다. 최근 싱가포르의 Chen 그룹은 K나 Li를 도핑하여 각각 14 H wt%와 20 H wt%를 얻을 수 있음을 보고하여 다시 수소저장에 큰 관심을 불러 일으켰다.^[5] 이 그룹은 메탄기체를 촉매를 이용하여 열분해시켜 graphite nanofiber를 얻었다. 저자들은 이 구조(원뿔을 쌓아놓은 구조)를 탄소나노튜브라고 주장하지만, 그다지 설득력이 없어 보인다. 이 시료를 이용했을 때는 0.4 wt% 정도의 수소저장을 얻었다. 그러나 고상법으로 Li이나 K를 도핑하면 이 값이 놀랍게도 20 wt%와 14 wt%로 높아졌다. FTIR 분석결과 Li-H 피크에 해당하는 1420 cm⁻¹ 피크가 473-673 K 사이에서 관측되었으며 2600~3400 cm⁻¹ 피크 역시 관측되었는데 이는 C-H 관련 피크에 해당하는 것으로 해석하였다. 이 피크들은 탈착이 일어나 후에는 완전히 사라졌다. 도핑이 주는 효과는 수소분자를 분해시켜 흡착효과를 증대시키는 것이라고 해석하였다. 또 가역성 시험결과 20 번 반복 후에도 수소저장량이 약 10 % 정도 밖에 감소되지 않는다고 보고했다. 이 그룹 역시 이 보고 이후 위 결과를 다시 재연시키지 못해 학회에서 제대로 인정받지 못하고 있다.^[11]

압력을 이용하는 상기 수소저장방법과는 달리 전기 화학적인 방법으로 수소를 저장하려는 방법도 역시 몇 그룹에 의해 시도되었다. 이 방법은 2차 수소전지에도 직접 응용이 가능하여 성공하면 고압에 의한 수소저장보다 응용성이 더 넓은 것으로 여겨진다. 스위스의 Nutzenadel 등은 전기 화학적인 방법으로 단층탄소나노튜브 시료에 1.95 %의 수소저장

을 얻을 수 있었다.^[12] 이 경우 시료는 Bernier 그룹의 전기방전법에 의해 제공된, 정제되지 않은 시료였다. 이 경우 분말형태의 나노튜브를 도전체인 Au 분말과 1:4의 비율로 섞은 다음 500 MPa로 압착하여 pellet 형태로 만들었다. 이 경우 Au는 전기화학 반응에 참여하지 않고 전극의 전도성을 올리고 분말을 굳도록 도와준다. 이 시료를 6M KOH 수용액 속에서 cathode로 놓고 반대전극으로 Ni 판을 놓은 다음 전류를 시료 무게당 1 mA 정도로 가하면서 충전전시켰다. 전극대에서도 Ni을 도전체로 사용하고 binder를 써서 pellet을 만든 다음 비슷한 실험을 진행시켜 1 wt% 정도의 수소저장량을 얻을 수 있었다. 이 실험은 도전체의 비율, 충전전 방법, 도핑에 의한 효과 등 조절변수가 많아 앞으로 개선될 여지가 많다. 이 경우에는 수소가 이온상태로 전해질 속에 녹아 있기 때문에 흡착될 때도 수소분자가 흡착되는 물리흡착과는 달리 튜브벽에 화학 흡착할 것으로 예상된다. 특히 전극대에서는 수소를 흡착시킨 후 700 °C로 시료를 열처리하여 물리흡착될 수 있는 수소를 떼어낸 다음 Raman 분석을 한 결과, 수소분자 피크인 3200 cm⁻¹ 근처의 피크가 여전히 존재한다는 사실로부터 수소분자가 튜브내부에 존재한다고 결론지었다.^[13]

3. 흡착 모형

이제까지 실험 결과를 종합해보면 수소흡착은 주로 다발사이 에 있는 interstitial 자리에 끼이거나 튜브내부의 빈 공간에 자리잡을 것이라고 추측하고 있을 뿐 아직까지 확실한 증거는 없다. 이렇게 분석이 어려운 이유는 이에 대한 이론적인 모형이 없기 때문이다. 일반적으로 흑연의 경우 수소는 판 사이의 빈 공간 (3.4 Å) 속에 삽입되어 c축을 확장시킨다. 이 때 수소는 판상의 탄소와 C-H 형태의 결합을 이룰 수도 있고 수소분자축이 판과 평행하게 배열되어 자리잡을 수도 있다. 어느 경우건 수소 양이 많아지면 antibonding state에 의한 반발력이 증가하여 c축이 늘어나고, 수소저장량은 이로 인해 제한된다. 단층탄소나노튜브가 가까이 있으면 튜브 사이의 van der Waals 인력 때문에 다발을 이루기가 쉬운데, 실험적으로도 거의 대부분 다발형태로 관측된다. 다발에 수소분자가 흡착되면 다발사이 에 끼이는 구조를 쉽게 상상할 수 있다. 또 튜브 끝이 터져 있으면 그 끝으로 모세관 현상에 의해 수소분자가 유입되어 튜브내부에 존재할 수 있을 가능성도 있다. 그러나 이 경우 끝이 열려 있어야 된다는 조건이 필요하고 튜브길이가 비교적 짧아야 하는데, 실제로 튜브의 반경 대 길이비는 보통 10000 이상이다. 또 수소분자가 벽을 직접 통과하여 내부로 들어가기 위해서는 3 eV 이상의 활성화 에너지가 필요하기 때문에 이런 일은 일어나지 않을 것이다.^[15] 따라서 내부에 들어가는 수소분자의 양은 상

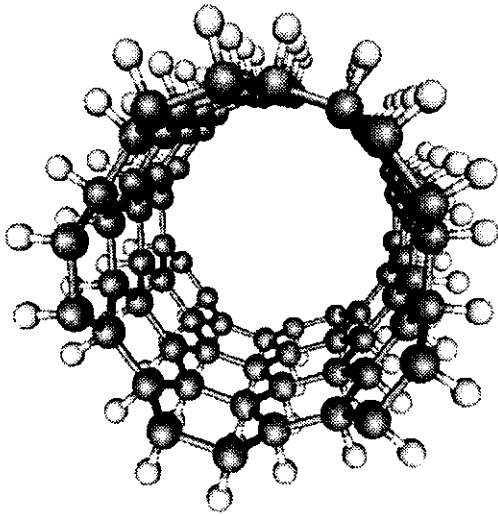


그림 2-1. 벽 바깥쪽에 흡착

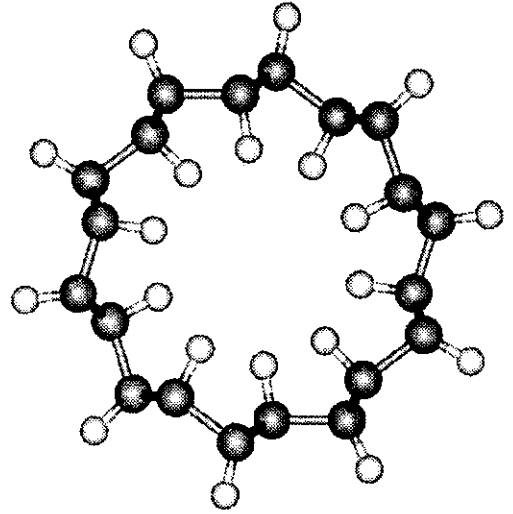


그림 2-2. 벽 인쪽에 흡착

대적으로 작을 수밖에 없다. 이런 상황을 종합해보면 수소분자가 직접 흡착되는 경우 수소저장량은 상대적으로 수 wt% 이내에 불과할 것이다. 문제는 수소분자를 어떻게 깨느냐이다. 수소분자가 일단 깨지면 튜브벽 위의 탄소원자의 p 궤도에 수소원자가 활성화에너지 없이도 쉽게 흡착될 수 있을 것이다. 실험적으로 K나 Li 등을 도핑하면 비표면적이 높아지고^[14] 저장용량이 증가하며^[5], 수소분자의 분해에너지를 낮출 가능성이 있지만 아직까지 수소분자가 깨진다는 결정적인 증거는 없다.

전기 화학적인 방법에 의해 수소를 저장하는 경우 전해질 속에 녹아 있는 것은 수소 이온이기 때문에 고압에 의해 수소분자를 흡착시키는 상황과는 완전히 다르다. 그림 2는 수소원자가 흡착되어 안정화되는 몇 가지 모형을 보여주고 있다. 수소원자는 튜브벽 밖에 탄소원자의 p 궤도와 활성화에너지 필요 없이 쉽게 흡착될 수 있다(그림 2-1). 이 경우 그림에서 보는 바와 같이 튜브의 직경이 13% 늘어나고 C-C 결합길 이도 약해진다. 또 다른 구조는 수소원자의 일부가 내부에 들어가 탄소원자의 내부 꼭대기에 외부 수소원자와 서로 교차하여 흡착된 구조로서, 전부 외부벽을 채운 구조에 비해 C-H 결합당 0.56 eV가 더 안정하다(그림 2-2). 이 경우에는 C-H가 지그재그 형태를 이루며 sp³ 결합이 강화되어 에너지가 안정화되었다. 이런 구조는 C:H가 1:1이어서 약 7 wt%의 수소저장량을 달성할 수 있다. 그렇다면 다음 질문은 자연적으로 어떻게 수소원자가 튜브 내부에 들어 갈 수 있는나이다. 물론 튜브 끝이 터져 있는 경우 모세관 현상에 의해 쉽게 들어갈 수 있다. 그러나 반경 대 길이비가 커서 그렇게 들어갈 수 있는 수소양은 한정되어 있다. 그렇다면 튜브벽을 뚫고 들어갈 수 있는나인데 그에 필요한 활성화에너지가 충분히 낮

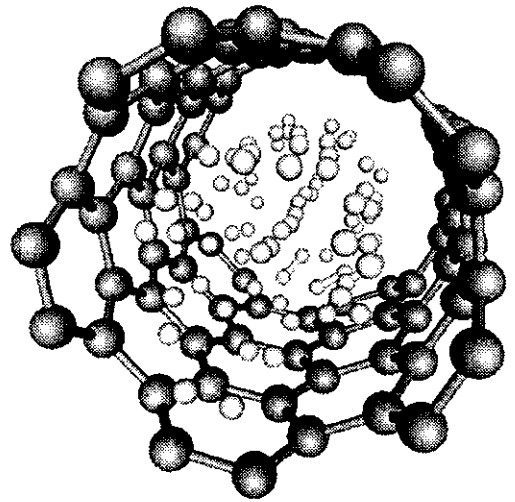


그림 2-3. 튜브 안에 저장

아야 할 것이다. 최근의 연구 결과에 의하면 수소원자가 벽을 뚫고 내부에 들어가는데 필요한 활성화에너지는 1.5 eV 정도로서, 보통의 충전 조건에서 수소가 튜브 내부에 존재할 수 있다.^[15] 이 경우 수소가 튜브 벽면에 흡착되면 C-C 결합이 약화되어 수소원자가 C-C 결합을 뚫고 들어가기가 용이하다. 이렇게 되면 실험실에서 잘 합성되는 직경이 1.4 nm 인 단층튜브를 사용하는 경우, 이론적으로는 약 14 Hwt%까지 저장할 수 있다고 예측된다.^[6] 또한 다층탄소나노튜브(그림 1-2)의 경우에는 단층탄소나노튜브에 비해 비교적 적은 양의 수소가 저장된다고 이론적으로 예측되었다.^[6]

그렇다면 전기화학적 방법이 더 많은 양의 수소를 저장

하는데 용이한 것처럼 보이나, 실험적으로 관측된 결과는 그 반대이다. 고압 방법의 경우 약 7 wt%가 최대인 것처럼 여겨지고, 전기화학적 방법의 경우는 그 절반 이하이다. 사실 전기화학적 방법은 변수가 많아 최적화가 쉽지 않다. 또 한가지 중요한 사실은 탄소나노튜브에 수소가 저장되면 원래 금속성이었던 탄소나노튜브가 sp^3 결합을 이룸으로써 반도체의 성질을 띠게되어 2 eV 이상의 에너지갭을 가지게 된다.^[6] 따라서 전극제조시 전극의 도전성을 유지하기 위해 금속 도전제를 꼭 섞어야 한다. 또 K, Li 등과 같은 도핑을 통해 이 문제를 극복할 가능성도 있다. 도핑의 또 다른 역할은 수소분자의 경우 수소분자를 분해시키는 역할을 할 수 있고 수소원자가 벽을 뚫고 들어갈 때 활성화에너지를 낮출 가능성이 있다. 이에 대한 대답은 이론적인 결과가 더 나와야 확실할 것이다. 전극준비시 또 한가지 중요한 것은 활성화 과정이다. 이 경우 열처리나 충방전 전류를 조절하여 활성화가 가능하다. 이 분야 연구는 이제 겨우 걸음마만 단계에 지나지 않으며 위 변수를 최적화 시킬 때까지는 상당한 시간이 필요할 것이다. 아직은 성급하게 결론을 내릴 수 없으나, 성공할 경우의 파급효과는 엄청나다. 지금은 정부에서 이 분야에 집중 투자하여 원천기술을 확보해야 할 때이다.

참 고 문 헌

[1] S. Hynek, W. Fuller, and J. Bentley, *Int. J. Hydrogen Energy* 22, 601 (1997).
 [2] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, *Nature (London)* 386, 377 (1997).
 [3] A. C. Dillon, T. Gennett, J. L. Alleman, K. M. Jones, and M. J. Heben, unpublished.
 [4] A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, and N. M. Rodriguez, *J. Chem. Phys. B* 102, 4253 (1998).
 [5] P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K. L. Tan, *Science* 285, 91 (1999).

[6] Y. Ye, C. C. Ahn, C. Whitham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2307 (1999).
 [7] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, and M. S. Dresselhaus, *Science* 286, 1127 (1999).
 [8] S. M. Lee and Y. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 76, April (2000).
 [9] M. R. Pederson and J. Q. Broughton, *Phys. Rev. Lett.* 69, 2689 (1992).
 [10] 박 영우, private communication.
 [11] P. Chen, private communication.
 [12] C. N tzenadel, A. Z ttel, D. Chartouni, and L. Schlapbach, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2, 30 (1999).
 [13] S. M. Lee, K. S. Park, Y. C. Choi, Y. S. Park, J. M. Bok, D. J. Bae, K. S. Nahm, Y. G. Choi, S. C. Yu, N. G. Kim, Th. Frauenheim, and Y. H. Lee, *Synthetic Metals* 133, May (2000).
 [14] G. H. Ahn et al., unpublished.
 [15] S. M. Lee and Y. H. Lee, unpublished.

저 자 약 력

성명 : 이영희

◆학력

1986년 Kent State University.Ph.D

◆경력

1989년 ~ 1990년 : Iowa State University 객원교수

1996년 ~ 1997년 : Michigan State University 객원교수

✉ E-mail: leeyh@sprc2.chonbuk.ac.kr