

## 나노구조 탄소재료의 수소저장에 관한 고찰

황준연, 최정운, 심규성, 김종원

한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터  
대전광역시 유성구 장동 71-2, 305-343

### Review of hydrogen storage in carbon nanostructured materials

J.Y. Hwang, J.W.Choi, K.S. Sim, J.W. Kim

Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research  
71-2 Jang-dong Yusong-ku Taejon, 305-343, Korea

#### 요 약

수소에너지는 환경과 에너지문제를 동시에 해결할 수 있는 가장 이상적인 에너지원으로 여겨지고 있으나 수소저장 기술이 그 이용을 제한하고 있는 실정이다. 최근 탄소나노튜브를 비롯하여 탄소계 신소재를 이용한 수소저장 연구는 탄소재료가 가볍고 안정성이 우수한 장점을 가지고 있어서 매우 주목받고 있다. 이미 많은 연구결과들이 DOE(Department of Energy)가 발표한 상업적으로 이용 가능한 목표인 6.5wt%의 수소저장량을 만족함에도 불구하고 아직도 그 연구 결과에 대하여 재현성 및 신뢰성이 부족한 게 사실이다. 따라서 이를 확인하려는 많은 시도들과 새로운 연구들이 필요하다고 할 수 있다. 본 논문에서는 지금까지 발표된 연구결과를 바탕으로 나노구조를 갖는 탄소재료의 수소저장특성과 수소저장방법 등을 고찰해보고 또 다양하게 제시된 연구방법들을 고찰함으로써 수소저장매체로서 탄소재료의 연구 방향을 제시하고자 하였다.

## 1. 서론

대체 에너지로서 수소의 이용은 대기오염 및 지구 온난화 방지 등 친환경적 측면에서도 큰 장점을 갖고 있으며 화석에너지 고갈에 대한 궁극적 해결책으로 수소에너지 기술개발의 중요성이 증대되고 있다. 따라서 수소의 제조와 저장, 그리고 그 이용기술의 확보는 국가 경쟁력을 결정하는 중요한 요소가 될 것이다. 수소를 에너지원으로 이용하기 위해서는 수소 제조 기술의 개발뿐만 아니라 수소 저장 기술의 개발 또한 매우 중요하다. 현재 수소저장 방법으로는 액체 수소저장방법, 기체 수소저장방법, 수소저장 합금방법 등이 이용되고 있으나 안정성 및 경제성 면에서 문제점을 가지고 있다. 수소 저장용기로서 가장 이상적인 시스템은 안전하고 많은 양의 수소를 저장할 수 있어야 하는 점을 들 수 있다. 특히 수소를 자동차 등의 차량용으로 이용하기 위해서는 저장용기가 가볍고, 크기가 작아야 하며, 비교적 값이 싸야 하는데 이를 해결할 수 있는 방법으로 탄소재료를 이용하는 방법이 연구되고 있다. 그림 1에 미국 에너지성 (DOE)에서 발표한 수송에너지로서 수소를 사용하기 위한 수소저장시스템의 목표를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 탄소재료를 이용해서는 수소저장목표를 6.5 wt%(62 kgH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>)으로 두고 연구를 수행하고 있다. 탄소재료는 결합상태에 따라 카본블랙, 활성탄, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등으로 형태가 다양하며 그 응용 또한 광범위하다. 이는 탄소 재료가 화학적으로 매우 안정하고, 열 및 전기전도성이 우수하며, 기계적인 특성 면에서도 고강도, 고탄성율을 가지고 있어서 구조적으로도 안정하기 때문이다. 그 중에서도 그래파이트 결정구조를 갖는 결정성 탄소나노튜브, 탄소나노파이버 등 나노구조를 갖는 탄소계 신소재에 대한 연구는 나노기술의 중요성과 더불어 매우 활발히 연구되고 있

다. 탄소계 신소재를 2차전지 및 연료전지에 응용할 경우 전지의 무게를 현저히 줄일 수 있을 뿐만 아니라 충전효율을 높일 수 있다. 특히 탄소나노튜브는 화학적으로 구조가 매우 안정하여 열 및 전기전도성이 우수하며 기계적 특성이 매우 우수하여 다양하게 응용이 가능하다[1].

제올라이트나 활성탄과 같이 큰 비표면적 및 기공부피를 갖는 흡착제를 이용한 수소저장 연구도 지금까지 많이 진행되어 왔으나 아직 DOE의 목표를 만족하지 못할 뿐더러 그 저장 조건이 매우 낮은 온도에서 가능하다고 발표되었다. 이에 비해 나노구조 탄소재료를 이용해서는 상온 및 상온이상에서 DOE 목표를 넘어서는 결과들이 많이 발표되었다. 특히 최근에 탄소나노튜브에 다량의 수소가 저장된다는 보고가 있는 후로 탄소나노튜브를 수소저장용기로 이용하고자 하는 많은 노력들이 경주되고 있다. 그러나 실험결과의 재현성이 부족할 뿐만 아니라 수소저장량에 대해서도 그 범위가 0.2~68wt%로 현저한 차이를 보이고 있다[3-25]. 이는 아직 탄소나노튜브에 대한 정확한 물성 제어가 이루어지지 않았고 수소저장방법에 있어서도 확립된 방법이 제시되지 않았기 때문으로 생각된다. 따라서 탄소나노튜브를 대용량의 수소저장용기로 이용하기 위해서는 나노튜브의 성장메커니즘을 규명하여 나노튜브의 물성을 제어하고, 이를 통해서 대량생산과 고순도의 나노튜브를 생산하는 것과 함께 수소저장 메커니즘을 규명해야 할 것이다. 또한 확립된 실험방법 등을 통해서 가능한 최대 수소저장 용량이 가능한 결정구조를 찾아서 이를 대량생산 할 수 있는 방법 등이 필요하다고 생각된다.

본 논문에서는 지금까지 발표된 결과들 중 실험에 의해서 얻어진 결과들을 중심으로 수소저장 특성을 요약하고 개별적인 실험결과들을 그 특징과 조건에 따라 비교, 고찰함으로써 수소저장매체로서 탄소재료의 연구 방향을 제시하고자 하였다.

## 2. 나노구조탄소재료의 수소저장 특성

나노구조를 가지는 탄소재료는 단일벽나노튜브(SWNT), 다중벽나노튜브(MWNT), 탄소나노파이버(CNF), graphite nanofiber(GNF), vapor-grown carbon fiber(VGCF)등 탄소재료의 구조형태 및 제조 방법에 따라서 분류하는데 아직 정확한 용어의 정리는 확립되어있지 않았으나 일반적으로 탄소나노튜브(CNT)라고 불리는 것은 SWNT, MWNT를 일컫는다. CNT는 주로 아크 방전 및 레이저 증착, 화학기상증착법으로 제조하며 결정성이 우수하다. SWNT의 경우는 단일벽으로 이루어져 있고 1~1.4nm 이하의 직경을 가진 반면 MWNT의 경우는 흔히 2~30 개의 흑연층으로 이루어진 다중벽을 가지면서 그 직경이 10~50nm 정도이다[2]. CNF 및 GNF, VGCF는 용어의 쓰임에 있어서 자주 혼동되어 사용되고 있으며 주로 메탄, 아세틸렌, 벤젠 등 탄화수소를 촉매금속의 열분해 방법을 이용하여 합성한다. CNT에 비해 직경이 수십 nm 이상으로 상당히 크고 성장방법에 따라서 파이버 내부가 비어있거나 혹은 막혀 있기도 한다. 이중 특히 직경이 100nm 이상일 경우에 특별히 VGCF라고 명하고 있다[7]. 그림 2에 각각의 탄소재료의 미세 조직 사진을 나타내었다. 본 논문에서는 SWNT, MWNT, 그리고 CNF와 GNF를 같이 묶어서 기술하였다.

### 2.1 탄소재료의 구조형태에 따른 수소저장 특성

표 1에 지금까지 발표된 나노구조 탄소재료의 수소저장특성을 나타내었다. 표에서 보는바와 같이 지금까지 발표된 결과의 수소저장량이 현저한 차이를 보임을 알 수 있고 또 초기에 발표된 경우보다 조금씩 수소저장량이 감소하는 경향을 보여 주었다. 사

용한 재료의 특성에 따라 수소저장량이 다르고 또 같은 재료라고 해도 실험방법에 따라 수소저장특성이 다른 것을 감안한다 할지라도 그 차이가 상당히 크게 나타났다. 그러나 최근에 많은 연구그룹에 의해서 DOE 목표치에 상당히 근접해 있는 결과를 보여주고 있을 뿐만 아니라 계속해서 새롭게 연구가 진행되고 있기 때문에 탄소재료를 이용한 수소저장 이용 가능성은 매우 높아 보인다. 지금까지 발표된 결과들을 사용한 탄소재료의 구조형태에 따라 분리하여 각각의 수소저장 특성에 대하여 기술하였다.

### Carbon nanofiber(CNF) 수소저장 특성

가장 놀랄만한 결과를 발표한 Rodriguez[8]등은 3가지 형태의 그래파이트 나노섬유에 11~68wt%의 수소가 상온에서 11MPa 압력 하에서 저장된다고 보고하였다. 특히 graphene sheet이 나노튜브의 축방향에 45° 각도로 배열된 herringbone 구조일 때 67.5wt%의 가장 많은 수소저장 특성을 보인다고 발표하였다. 다량의 수소가 그들이 사용한 재료에 저장되는 이유를 그래파이트 층(graphite layer)과 수소분자간 강한 상호작용으로 다량으로 저장되는 것으로 설명하였다. 그러나 이 결과가 탄소재료의 수소저장에 많은 관심과 동기를 유발하였음에도 불구하고 사용한 재료의 미세 조직 및 특성을 밝히지 않아 이 결과를 재현하기 위한 많은 다른 연구자들에게 혼란을 제공해주었다[9]. 그 뒤 많은 연구 그룹에서 이 실험에 대한 재현성을 조사하였다. Srivastava[19]등은 PCT 장치를 이용하여 10wt%의 수소저장을 하였다고 보고하였으나 Strobel[20]등은 좀더 정확한 실험방법에 의해서 확인한 결과 CNF에 최고 1.6wt%의 수소가 물리 흡착한다고 보고하였다. Hwang[11]등도 약 1.4wt%의 수소가 저장된다고 발표하였다. Ahn[6]등은 그래파이트 나노파이버를 이용하여 0.25wt%이하의 작은 양만이 저장된다고 보고하였다. 이와 같이 CNF에 의한 수소저장결과는 그 차이가

매우 크기 때문에 가능한 수소저장량에 대해서는 상당한 차이를 보여주고 있으나 CNF는 대량생산이 쉬운 열분해 방법으로 합성이 가능하기 때문에 표면처리 및 도핑 등을 통해서 수소저장 특성을 향상시킬 수 있다면 수소저장매체로서 탄소재료의 가능성이 매우 클 것으로 기대된다.

### SWNT 수소저장특성

Dillon 등이 1997년에 Nature 지에 SWNT를 아주 소량 함유하고 있는 탄소재료를 이용하여 약 5~10wt%의 수소저장특성을 갖는다고 발표하였다. 이 결과는 그 후 나노튜브를 수소저장에 이용하려는 연구에 많은 연구 방향을 제시해 주었다. 이들은 나노튜브의 직경이 ~12Å인 단일벽 형태의 나노튜브가 다발형태(bundle)를 이루고 있는 SWNT와 메조포어를 갖는 활성탄을 기준으로 삼아 TPD를 이용하여 수소저장 실험을 하였으며 활성탄에서는 나타나지 않는 수소저장특성을 보임을 확인하였다. 그리고 고온 영역에서 더 많은 수소가 흡착 될 것으로 예측하였다. 또한 이들은 정제한 나노튜브를 사용하여 나노튜브의 끝을 open 시킨 후 실험하여 실지로 3.5~4.5wt%의 수소가 저장된다는 보고를 하였다[9]. Ye[4]등은 아크 방법으로 합성한 나노튜브를 정제한 후 PCT 방법을 이용하여 80K 근처의 낮은 온도, 12MPa 이상의 고압에서 8wt%의 수소가 저장한다고 발표하였다. 그들은 40기압 이상의 고압에서 나노튜브의 상전이(phase transition)가 일어나고 이때 변형형태의 나노튜브의 표면적이 증가하면서 이 사이로 수소가 물리흡착하는 것으로 설명하였다. Liu[17]등은 상온에서 처음으로 SWNT가 수소저장특성을 나타낸다고 발표하였다. 그들은 정제하지 않은(as-synthesized) 시료에 약 2.4wt%의 수소가 저장되지만 산처리를 통해서 2.8wt%, 열처리를 통해서 4.2wt%의 수소가 저장됨을 PCT 실험을 통하여 확인하고 나노튜브의 표면처리가 수소저장을 용이하게 하는 역할을 할 것으로 내다 봤다.

지금까지 발표된 연구결과들을 가지고 이론적으로 접근한 계산에 있어서도 SWNT가 DOE 목표를 만족할 수 있다는 연구 결과들이 많이 발표되고 있다[21]. 특히 그림 3에서와 같이 변형형태로 되어있는 SWNT는 개개의 나노튜브가 수소저장을 할 수 있는 장소를 제공해 줄뿐만 아니라 나노튜브사이(interstitial)에도 다량의 수소가 저장 될 수 있다는 연구결과가 많이 발표되었다. SWNT는 합성이 어렵고 또한 정제하여 고순도를 갖는데도 어려움이 많이 있지만 이 문제를 해결하면 SWNT를 수소저장 매체로 이용하는데 많은 성과가 있을 것으로 기대된다.

### MWNT 수소저장특성

Wu등은[18] 촉매분해 방법으로 제조한 MWNT를 thermogravimetry(TG) 방법으로 수소저장 실험을 한 결과 0.25wt%의 수소저장이 가능하다고 보고하였다. MWNT의 경우 일반적으로 CVD 방법으로 제조한 경우가 많기 때문에 수소저장에 이용하기보다는 전자소자 등에 이용하기 위한 연구방향으로 많이 사용되기 때문에 다른 탄소재료에 비해 비교적 연구결과가 적은 편이다. 또한 지금까지 발표된 MWNT의 수소저장 실험결과를 고찰해 보면 나노구조 탄소재료 중 가장 작은 양의 수소저장을 한다고 발표되었다. 그러나 최근 변형 형태의 MWNT 등을 이용하여 3.4wt%까지 수소가 저장된다는 보고를 한 실험도 발표되었다[3]. CNF와 마찬가지로 대량합성이 용이하기 때문에 그 이용이 크게 기대된다.

## 2.2 비표면적 및 미세거공에 따른 수소저장특성

기체흡착은 근본적으로 안정하며 금속수소화물이나 압축수소에 비해 에너지 효율이 높다. 이 때문에 고표면적 활성탄소를 이용한 수소저장기술이 많이 연구되고 있다. 그러나 활성탄소는 기체상의 수소를 흡착할 수 있는 작은 세공이 적게 분포함으로써 수

소저장 시스템에 적용하기 곤란하다. 이에 비해 나노구조 탄소재료는 비표면적이 활성탄에 비해 작으나 세공이 많아 수소저장에 유리할 것으로 보인다. 아래에 비표면적과 기공에 따른 수소저장 특성에 대해서 기술하였다.

나노튜브의 비표면적에 대한 수소저장특성에 대하여 살펴보겠다. Ye[4]등은 비표면적이  $285\text{m}^2/\text{g}$  인 SWNT와 비표면적이  $1600\text{m}^2/\text{g}$  인 Saran carbon 시료를 이용하여 수소저장특성을 관찰한 결과 3.2 bar, 77K 온도에서 각각 0.34wt%와 2.4wt%의 수소흡착 특성을 보여주었다. 활성탄인 Saran carbon이 낮은 압력에서 수소저장량이 더 많음을 보여주었으나 압력이 증가하여 70 bar 이상에서는 SWNT의 수소저장량이 Saran carbon보다 수소저장량이 증가하기 시작하고 100 bar에서는 Saran의 경우에 3.4wt%이나 SWNT의 경우에는 8wt%이상의 수소가 저장되는 것으로 보고하였다. 압력이 낮은 경우는 비표면적과 수소저장량이 비례하는 관계를 가지나 SWNT의 경우 고압에서 나노튜브의 구조가 변하여 수소저장량이 증가하며 고압에서 탄소나노튜브의 경우 비표면적에 관계없이 또 다른 수소흡착 사이트가 제공됨을 알 수 있다[4]. 나노파이버를 제조하여 흡착실험을 한 Ahn[6] 등은  $\text{N}_2$  흡착실험에서  $25\text{m}^2/\text{g}$ 의 specific surface area를 가진 시료에  $73\text{m}^2/\text{g}$ 의 흡착량을 보여주었고 그 이유를 수소보다 큰  $\text{N}_2$  분자가 감지할 수 없는 나노파이버의 불규칙한 표면에 의한 것으로 설명하고 있다.

나노튜브의 층간거리 및 기공의 크기에 따른 수소저장실험에 대해서는 Rzepka[15]가 실험 및 이론적으로도 깊이 있게 다루었다. 그는 그들의 이론적 결과를 바탕으로 실험 데이터와 비교하여 나노튜브의 면간거리(interplana distance)가 3.4Å에서 7Å 까지 증가하여도 1wt% 이상은 증가하지 않는다고 발표하였으며 이는 Rodriguez[8]등이 그들의 결과를 설명한 모세관 응축(capillary condensation)에 의해서 층간으로 수소가 저

장된다는 설명과 대조를 이룬다. 또한 이들은 상온에서 수소저장량은 기공의 크기나 geometry에 영향을 받지 않고 단지 비표면적(specific surface area)에 영향을 받는다고 설명하고 최고 1.3wt%의 수소저장특성을 갖는다고 설명하였다. 그러나 많은 실험 결과들이 활성탄이나 탄소섬유에 비해 비표면적이 작은 결정성 탄소재료에 수소가 많이 저장된다고 보고하였으며 이는 수소 흡착이 단순히 비표면적에 관련되어 있지 않음을 말해준다. 따라서 앞으로 나노구조 탄소재료의 비표면적과 기공의 기하학적 상관관계가 수소저장에 미치는 영향에 대한 해석이 필요할 것으로 생각된다.

### 2.3 온도, 압력 및 시간에 따른 수소저장특성

지금 까지 발표된 논문들을 살펴보면 수소저장에 가장 적합한 온도를 알고자 하는 체계적인 연구가 없었다. Dillon[16]등은 133K에서 5-10%, Ye[4]등은 80K에서 8.25wt%등 저온에서 DOE목표를 넘는 연구 결과를 발표한 것과 Rodriguez[8]등과 같이 상온에서 68%의 수소를 저장했다는 보고를 한 논문도 있다. 이들이 사용한 장치가 각자 다르고 또 온도가 미치는 영향에 대하여 특별히 조사를 한 것이 아니기 때문에 저온에서, 상온에서, 또는 고온 중 가장 적합한 수소저장 온도에 대해서는 더 많은 연구가 필요하리라고 생각된다. 그러나 Ye[4]등은 그들의 실험결과를 물리 흡착으로 보고 있고 Rodriguez등은 화학 흡착이라고 보고 있다는 차이가 있다. Rodriguez등은 그의 특허 논문[27] 등에서 그래파이트계 탄소재료는 그래파이트 면간(interstice, 0.335-0.75nm)이 수소분자의 화학흡착장소의 역할을 하기 때문에 상온이상 고온(약 400°C)에서 수소저장이 용이하다고 설명한 반면, 활성탄과 같은 비정질계 탄소재료는 화학적 흡착에 필요한  $\pi$  전자들이 없이 무질서하게 배열되어 있어서 수소분자가 비정질계 탄소재료의 표면에 상대적으로 약한 물리적 힘에 의해 결

함되어 있기 때문에 물리흡착량을 증가시키기 위해서는  $-196^{\circ}\text{C}$  정도의 매우 낮은 온도가 필요하다고 설명하였다. 따라서 아직도 수소저장이 어떤 메카니즘에 의해서 저장되는지 알려지지 않았지만 화학흡착이 경우 상온이상 고온에서, 물리흡착일 경우 저온에서 수소저장이 용이할 것으로 생각된다.

나노구조 탄소재료의 수소 저장과 압력과 관계를 살펴보면 고압에서 더 향상된 수소저장특성을 보여주고 있다. 그림 4(a)에 Hwang[11]등이 발표한 자료를 첨부하였다. 그림에서 보는 바와 같이 압력이 증가할수록 수소저장량이 증가함을 알 수 있다.

탄소재료의 수소흡착특성과 시간과의 관계는 Cheng[12]등이 보고하였으며 탄소재료는 메탈하이드라이드에 비해서 수소에 노출되자마자 바로 수소의 흡착이 일어나는 것으로 알려졌다. 또한 탈착 반응도 매우 빨리 진행됨을 보여주고 있다. PCT 장치를 이용한 수소저장 실험에서 일정한 압력 하에서 시간에 따른 수소저장 특성에 대하여 살펴보면 먼저 Rodriguez등은 GNF를 이용하여 상온 120 atm에서 수소저장실험을 할 경우 [8] 20시간 후에 완전히 포화되어 더 이상 수소저장이 진행되지 않았음을 보고하였으며, 비슷한 조건을 가진 샘플로 실험한 Cheng[17]은 200분, Hwang[11]등은 60분 정도에서 포화가 일어나 더 이상 수소저장이 진행되지 않은 것으로 보고하였다. 그림 4(b)에 Cheng[17]등이 발표한 결과를 나타내었다.

### 3. 탄소재료의 수소저장 증가 방법

지금까지 발표된 논문들을 고찰해보면 실험방법에 따라서 탄소재료에 수소저장량을 증가시키는 많은 방법들이 제시되었다. 각각의 방법들을 요약하면 다음과 같다.

#### 3.1. 표면처리(acid and heat

#### treatment)

$\text{O}_2$  및  $\text{CO}_2$ 하에서 열처리를 통해서 나노튜브의 캡이 제거할 수 있으며, 캡이 제거된 탄소나노튜브 안으로 수소저장량이 증가한다는 점은 여러 논문에서 이미 발표되었다 [3]. 그 이유에 대한 설명으로 크게 두 가지를 들 수 있는데 하나는 열처리를 통해서 나노튜브의 캡이 제거되고 따라서 비표면적이 증가하기 때문이라고 설명한 것으로 열처리를 통하여 캡이 제거되면 나노튜브의 inside로 수소분자가 흡착된다고 보고있으며 다른 하나는 'open ends'의 효과라기 보다는 외부효과로 이를 설명하려는 것으로 [22], 산 처리를 하는 과정에서 나노튜브의 안이나 끝 부분을 막고 있다가 열처리를 함으로써 잔존하는 산이나 유기물 등이 제거되고 이의 영향으로 가스흡착량이 증가한다고 보았다. Cheng[17]등은 SWNT로 실험한 결과 비처리한(as-synthesized) 시편의 경우 약 2.4wt%이던 수소저장량이 HCl 처리 한 후 2.8wt%, 이를 다시  $500^{\circ}\text{C}$  진공에서 열처리했을 때 60%의 수소가 더 증가하여 4.2wt%의 수소가 흡착되는 것으로 발표하였다. 또한 열처리후의 GC-mass spectrometry 실험에서 유기물 형태의 가스가 발견되지 않았다고 설명하였다. 이는 열처리를 했을 때 외부효과에 의한 수소저장량 증가와 잘 일치되는 실험결과이다. 이와 같이 산처리 및 열처리를 통해서 탄소재료의 표면이 개질 될 수 있고 이로써 수소저장량의 향상을 가져올 것으로 기대된다.

#### 3.2 well-aligned carbon nanotubes

나노튜브 내에 수소저장을 증가하는 방법으로 또 다른 방법으로는 수직으로 잘 배열된 나노튜브를 합성하는 것이다. 이는 대부분 수소저장량을 설명할 때 흔히 bundle 형태로 존재하는 SWNT의 수소저장량이 상대적으로 MWNT의 경우보다 더 많게 보고된다는 사실을 설명하는 이유로 많이 인용되어 왔다. 최근에 H. Zhu[3]등에 의해서 유리기판 위에 촉매분해법으로 제조된 조밀하

고 잘 배열된 MWNT의 경우에도 무질서하게 배열된 탄소나노튜브를 사용한 경우보다 10MPa에서 최고 10배 이상의 수소가 더 저장되는 것으로 보고하였다. SWNT와 마찬가지로 나노튜브사이의 interstitial사이로 수소가 저장되는 것으로 설명하였으나 아직 정확한 메카니즘에 대해서는 밝혀지지 않은 상태이다.

### 3.3 고순도 나노튜브

탄소 나노튜브 내에 수소저장량을 증가시키는 가장 일반적인 방법은 고순도 나노튜브를 사용하는 것이다. Nutzenadel[25] 등은 탄소나노튜브를 아크방법으로 합성하고 정제하지 않은 상태로 실험을 하여 탄소나노튜브 내에 0.39wt%(110 mAh/g)의 수소가 저장된다고 보고하였으며 순수한 나노튜브의 경우에 대량의 수소가 저장될 것이라고 예측하였다. Rajalakshmi[5] 등이 이에 대한 연구결과를 발표하였는데 SWNT가 약 80%포함된 시편에 대하여 실험하여 제조된 상태 그대로의 시료의 경우는 87mAh/g, 열처리, 산처리 후 800mh/g (2.9wt%)의 수소가 저장된다고 보고하였다. 탄소나노튜브를 정제하는 방법에 대해서는 아직도 많은 연구가 진행되고 있으나 대체로 지금까지 실험에 사용한 나노튜브의 순도를 높이기 위해서는 수 시간 이상 초음파 처리한 다음 촉매금속을 제거하기 위해서 회석한 질산, 염산 등을 이용하여 촉매를 제거하고 300°C 이상의 공기 중에서 열처리함으로써 비정질 탄소 등을 제거하는 것으로 발표하였다. 이러한 과정 등을 통해서 나노튜브의 순도를 높이고 또 캡이 제거된 나노튜브를 사용할 수 있다. 그러나 이러한 과정만으로는 완전히 나노튜브가 정제되기 어렵고 또 캡이 완전히 제거된다고 볼 수 없다. 최근에는 플라즈마를 이용하여 캡을 제거하는 방법 등이 연구되고 있다.

### 3.4 도핑에 의한 수소저장량 향상

Chen[13] 등에 의해서 나노튜브에 알카

리계 원소인 K, Li을 도핑하여 수소저장량을 증가 시켰다는 연구결과가 발표되었다. 이들은 메탄의 촉매분해로 제조한 MWNT를 촉매제거 및 정제한 후 나노튜브와 알카리 금속을 고상반응으로 도핑하였다. 이들은 도핑하지 하지 않은 나노튜브가 0.4wt%의 수소저장 특성을 보인 반면 K-doped 나노튜브일 경우 14wt%, Li-doped 나노튜브일 경우 20wt%로 수소저장량을 향상시킬 수 있다고 보고하였다. 그들은 도핑한 나노튜브 내에 H<sub>2</sub>의 해리(dissociation)작용이 발생한다고 제안하였고, 따라서 나노튜브 내에 수소저장을 화학흡착으로 간주하였다. 그러나 Yang[14]은 Chen등과 동일한 방법으로 다시 실험을 하였으나 수소저장량이 2wt% 정도에 지나지 않음을 확인하였고, Chen 등의 결과가 습기에 의한 결과에 기인한다고 설명하였다. 전지에서 전극으로 사용하고자 그래파이트에 알카리 금속을 삽입(intercalation)하는 연구가 오랫동안 지속되어 왔으나 아직 괄목할만한 연구결과를 내지 못하고 있는 실정이다. 도핑등의 방법을 통하여 나노튜브에 수소저장량을 향상하는 연구가 계속해서 필요하다.

## 4. 수소저장량 측정방법

탄소재료에 수소를 저장하는 방법은 탄소재료의 구조를 제어하는 것 못지 않게 매우 중요하다. 그러나 아직 어떤 조건에서 수소저장특성이 우수한지에 대해서는 정확하게 규명되지 않았으며 다양한 방법들에 의해 수소저장 실험을 하고 있다. 또한 표준화된 수소저장 측정 방법이 없는 실정이다. 탄소나노튜브를 이용한 수소저장 실험에 쓰인 측정방법을 살펴보면 PCT, TPD등의 방법이 가장 많이 사용되었다. 지금까지 발표된 논문을 토대로 탄소재료의 수소저장 특성을 측정하는 방법에 대해서 기술하였다.

### 4.1 PCT 장치에 의한 방법

가장 널리 사용되는 수소저장 측정방법이다. 이 장치는 평형압력과 이상기체 방정식을 이용하여 수소저장합금의 수소저장량을 측정하는 방법으로 사용되어 왔으나 탄소계 재료가 100기압 이상의 고압에서 수소저장특성이 우수하다고 알려짐에 따라 많이 사용되는 방법이다. 그림 5에 PCT 장치의 개념도를 나타내었다. 이장치는 탄소재료에 흡착된 수소의 양을 압력변화를 이용하여 이를 다시 부피로 계산한 다음 다시 이를 무게로 환산하는 과정을 거치기 때문에 각 라인에 leak가 발생하지 않도록 많은 주의가 필요하다. 또한 장시간에 걸쳐 수소저장특성을 관찰해야 할 경우 정확한 측정값을 위해서는 반응기내의 온도제어가 매우 중요한 변수가 될 수 있다. 특히 PCT 장치 내에 적당한 양의 시료를 넣고 200℃ 이상의 온도에서 10시간 이상 degassing 하는 작업이 필요하다.

#### 4.2 전기화학방법에 의한 수소저장

전기화학적 방법에 의한 수소저장 측, 방전거동은 탄소재료를 연료전지에 이용하기 위해서 많이 사용되는 방법이다. 일반적으로 나노튜브와 아세틸렌 블랙, 결합제를 잘 혼합하여 분쇄한 후 펠렛 형태의 전극을 제조한 다음 Ni/CNT 전극을 층, 방전기를 통하여 측정한다. 이 방법으로 측정한 수소저장량은 보통 사이클이 진행될수록 매우 낮은 방전용량은 나타내는 단점을 갖고 있다. 따라서 이러한 단점을 극복하고 방전용량을 향상시키기 위하여 알카리 금속을 도핑하여 이 단점을 극복한다[2]. 전기화학방법을 사용할 경우 정확한 수소저장량을 측정할 수 있으나 절차가 다른 방법에 비하여 복잡하다는 단점을 갖고 있다. 그림 6에 Lee[21]등이 사용한 층, 방전 사이클 실험으로 수소저장량 측정에 사용한 장치 개략도를 나타내었다. Nutzenadel[25]는 이 방법을 이용하여 SWNT에 최고 1.95wt%의 수소저장특성을 보였다고 발표하였다.

#### 4.3 TPD 방법에 의한 수소저장

Dillon[16]등이 SWNT에 사용한 방법으로 반응기에 시료를 넣은 후 수분 등을 제거하기 위해 실험온도까지 진공상태로 가열을 한 후 상온으로 냉각한 다음, 다시 온도를 가열하면서 수소를 흘려보내면서 냉각하는 방법으로 수소의 흡, 탈착을 관찰한다. 이 방법은 고압을 걸어줄 수 없는 단점을 갖고 있는 반면 온도변화에 따른 수소저장량을 쉽게 알 수 있다는 장점이 있다.

#### 4.4 TGA 방법에 의한 수소저장

도핑한 나노튜브를 가지고 수소저장 실험을 한 Chen[13]등이 TGA를 가지고 수소저장 실험을 하였으며 그 결과 20%의 수소저장이 가능하다고 하다고 보고하였으나 그 뒤에 Yang[14]등이 똑 같은 실험을 반복하면서 그 결과를 2%로 발표하고 그 이유를 습기의 영향으로 보았다. 따라서 이 방법을 사용할 경우 습기의 영향을 최소화할 수 있도록 각별한 주의가 요구된다.

### 5. 나노구조 탄소재료의 수소저장 후 물성

탄소재료의 수소저장에 있어서 또 다른 중요한 점은 수소저장 후 탄소재료의 물성을 이해하는 것이다. 이는 탄소재료가 어느 정도의 수소저장을 하는가 에서부터 재생 가능한 수소저장 매체로 이용할 수 있는가에 대한 문제와도 관련이 있다. 그러나 대부분의 연구결과들이 아직 수소저장후의 물성 변화에 대해서는 많이 연구되지 못한 실정이다. 지금까지 발표된 결과들을 토대로 수소저장후의 나노구조 탄소재료의 물성 변화에 대해서 기술하면 다음과 같다. Rodriguez[8]등은 수소저장이 끝난 후에도 상당한 양의 수소가 시료 안에 존재함을 TPD (temperature-programmed desorption) 장치를 이용하여 확인하였다.



이를 완전히 탈착하기 위해서는 화학적 결합에 의한 힘만큼 온도가 필요하다고 설명하였다. 이는 탄소재료에 수소의 흡착이 화학흡착(chemisorption)임을 암시하고 있다. 사이클 실험에서는 Fan[12]등은 VGCF로 실험하였을 때 2번째 흡탈착 실험에서 첫 번째 양의 약 70% 정도의 수소저장량을 가진다고 보고하였으며 또한 수차례 사이클 실험이 반복되면 초기의 탄소재료의 구조가 변형을 가지고 와서 (002) 그라파이트 면 간격이 증가한다고 설명한 반면 Hwang[11]등은 수차례의 사이클 실험에서도 특별한 구조의 변화를 가져오지 않았다고 보고하였다. 이 차이는 Fan[12]등은 (002)면 사이로 수소가 저장되는 것으로 보고 Hwang[11]등은 나노튜브의 표면에 수소가 흡착되는 것에 기인한 것으로 생각되며 실제적으로 이들의 수소저장량에는 상당한 차이가 남을 알 수 있다. Chen[13]등은 도핑한 탄소나노튜브에 대하여 20회 이상의 수소저장 사이클 실험 후 그 수소저장량이 10%정도 감소한다고 발표하였다. 또한 Nutzenadel[25]등도 전기화학적 방법으로 인해서 100회 이상 실험하였을 경우 약 30%의 감소가 일어난다고 발표하였다. 탄소재료가 재생 가능한 수소저장 매개체로 사용되어야 하므로 수소 저장 후의 탄소재료의 특성에 대한 연구도 매우 중요하다고 생각된다.

## 5. 결론

본 논문에서는 지금까지 발표된 연구결과를 바탕으로 다양한 결정구조를 갖는 탄소재료의 수소저장특성과 수소저장방법 등을 고찰해 보았다. 많은 연구 결과들이 이미 DOE의 목표를 초과하는 연구결과를 보고한 반면, 탄소재료의 수소저장 재료로서의 가능성을 확신하기 위해서는 아직도 연구해야 할 많은 문제점들이 남아있다고 지적하고 있다. 효율적 수소저장 방법이 값싼 수소제조 방법과 함께 수소에너지 시대를 열 중요한 기술이므로 앞에선 언급한 탄소재료의

문제점이 해결된다면 수소를 에너지로 이용하는 데 큰 역할을 할 것이나 아직도 많은 연구와 노력들이 필요하다. 탄소재료에 수소저장 상용화를 위해서는 차후 다음과 같은 것들이 우선적으로 해결되어야 한다고 생각된다.

- [1] 수소저장에 유리한 구조와 그 적정 조건을 찾는 연구
- [2] 나노구조 탄소재료의 대량생산 및 고순도를 갖는 정제기술 개발
- [3] 수소저장 메카니즘 규명 및 수소저장이 발생하는 장소를 찾는 연구
- [4] 후처리기술(표면처리, 도핑)등을 통한 수소저장량 향상
- [5] 수소저장 중 또는 후의 탄소나노튜브의 물성 변화

## 참고문헌

- [1] 남기석, 탄소나노튜브를 이용한 수소저장기술 연구 동향, 2000 한국수소에너지학회 춘계 학술 대회.
- [2] M. Yumura, The Science and technology of carbon nanotubes, Elsevier, 1999, p 2.
- [3] H. Zhu, A. Cao, X. Li, C. Xu, Z. Mao, D. Ruan, J. Liang, D. Wu, Hydrogen adsorption in bundles of well-aligned carbon nanotubes at room temperature, Appl. Surface Science 178 (2001) 50.
- [4] Y. Ye, C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. Rinzler, D. Colbert, K. Smith, R. Smalley, Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes, Appl. Phys. Lett. Vol. 74, No. 16.
- [5] N. Rajalakshmi, K. Dhathathreyan, A. Govindaraj, B. Satishkumar,

- Electrochemical investigation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen storage, *Electrochimica Acta* 45 (2001) 4511.
- [6] C. Ahn, Y. Ye, B. Ratnakumar, C. Witham, R. Bowman, Jr. and B. Gultz, Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphite nanofibers, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 73, No. 23 1998.
- [7] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. Kroto, A. Sarkar, Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers, *Carbon* Vol. 33, No. 7, pp. 873, 1995.
- [8] A. Chambers, C. Park, R. Terry, T. Baker, N. Rodriguez, Hydrogen storage in graphite nanofibers, *J. Phys. Chem. B.* Vol. 102, No. 22, 1998.
- [9] A.C. Dillon, T. Gennett, J.Z.L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, M.J. Heben, Carbon nanotube materials for hydrogen storage, U.S. DOE hydrogen program review, 1999.
- [10] H. Cheng, C. Liu, Y. Fan, F. Li, G. Su, H. Cong, L. He, M. Liu, Synthesis and hydrogen storage of carbon nanofibers and single-walled carbon nanotubes, *Carl Hanser Verlag, München Z. Metallkd*, 91 (2000) 4.
- [11] J. Y. Hwang, S. H. Lee, K. S. Sim, J. W. Kim, Hydrogen adsorption properties of multi-walled carbon nanotubes, *Journal of the Korean Hydrogen Energy Society* Vol. 12, No. 1 (2001).
- [12] Y. Fan, B. Liao, M. Liu, Y. Wei, M. Lu, H. Cheng, Hydrogen uptake in vapor-grown carbon nanofibers, *Carbon* 37 (1999) 1649.
- [13] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. Tan, High H<sub>2</sub> Uptake by Alkali-Doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures, *Science*, Vol. 285 1999.
- [14] R. Yang, Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited, *Carbon* 38 (2000) 623.
- [15] M. Rzepka, P. Lamp, M. de la Casa-Lillo, Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 10894.
- [16] A. Dillon, K. Jones, T. Bekkedahl, C. Kiang, D. Bethune, M. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature* Vol. 386, 1997.
- [17] C. Liu, Y. Fan, M. Liu, H. Cong, H. Cheng, M. Dresselhaus, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, *Science* Vol. 286 1999.
- [18] X. Wu, P. Chen, J. Lin, K. Tan, Hydrogen uptake by carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 261.
- [19] B. Kumar Gupta, O. Srivastava, Synthesis and hydrogenation behaviour of graphitic nanofibers, *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 825.
- [20] R. Ströbel, L. Jörissen, T. Schliermann, V. Trapp, W. Schütz, K. Bhmhammel, G. Wolf, J. Garche, Hydrogen adsorption on carbon materials, *Journal of Power Sources* 84 (1999) 221.
- [21] 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, T. Frauenheim, Y.H. Lee, Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes, *Synthetic Metals* 113 (2000) 209.

- [22] A. Kuznetsova, D. B. Mawhinney, V. Naumenko, J. T. Yates Jr, J. Liu, R. E. Smalley, Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes: opening the entry ports, Chem. Phys. Lett. 321 (2000) 292.
- [23] M.S. Dresselhaus, K.A. Willians, P.C. Eklund, Hydrogen adsorption in carbon materials, MRS Bulletin 1999.
- [24] H.M. Cheng, Q.H. Yang, C. Liu, Hydrogen storage in carbon nanotubes, Carbon 39 (2001) 1447.
- [25] Nutzenadel et al, Electrochem. Solid-State Lett. 2 (1999) 30.
- [26] S. Hynek, W. Fuller, J. Bentley, Hydrogen storage by carbon sorption, Int. J. Hydrogen Energy, 22 (1997) 601.
- [27] N. Rodriguez, R. Terry, K. Baker, Storage of hydrogen in layered nanostructures, United States Patent, Patent No. 5,653,951, 1997.

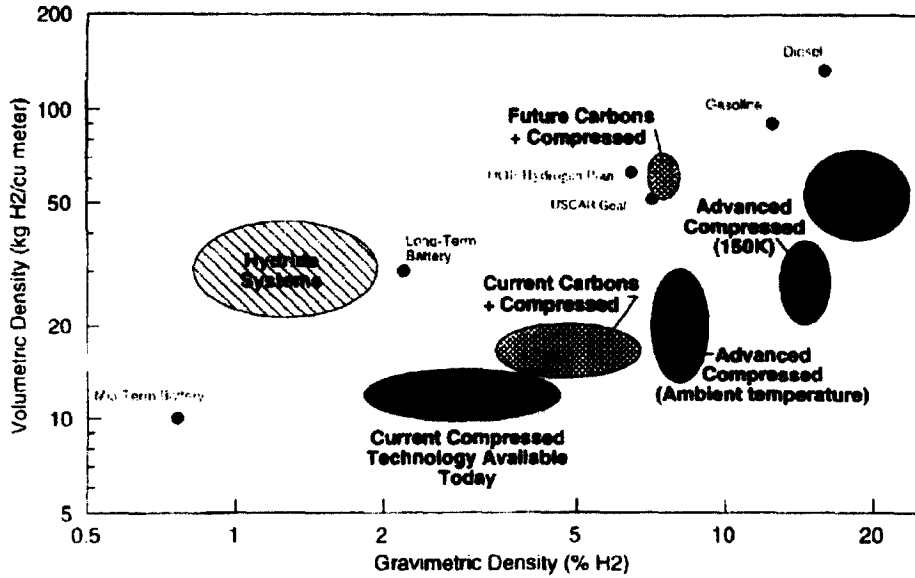
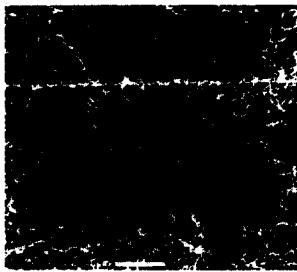


그림 1. 미국에너지성 (DOE)이 발표한 수소저장시스템의 목표[26]

C. Journet *et al.*, Nature 388, 756 (1997)



(a)

Sumio Iijima, Nature 354, 56 (1991)



(b)



(c)

그림 2. 나노구조 탄소재료의 미세구조 사진. (a) SWNT, (b) MWNT and (c) Carbon nanofiber

Table 1 다양한 탄소재료의 수소저장량 비교

| Material                                  | Gravimetric<br>hydrogen storage<br>amount(wt%) | Storage temp.(K) | Storage<br>Pressure(Mpa) | Ref. |
|---|--|------------------|--------------------------|------|
| SWNTs (low purity)                        | 5-10   | 273              | 0.040                    | [16] |
| SWNTs (high purity)                       | 3.5~4.5  | 298              | 0.040                    | [9]  |
| GNFs (tubular)                            | 11.26  | 298              | 11.35                    | [8]  |
| GNFs (herring bone)                       | 67.55  | 298              | 11.35                    | [8]  |
| GNFs (platelet)                           | 53.68  | 298              | 11.35                    | [8]  |
| Li-MWNTs                                  | 20.0   | ~473-673         | 0.1                      | [13] |
| K-MWNTs                                   | 14.0   | <313             | 0.1                      | [13] |
| SWNTs (high purity)                       | 8.25   | 80               | 7.18                     | [4]  |
| SWNTs (50%)                               | 4.2  | 300              | 10.1                     | [17] |
| CNFs                                      | ~10  | 300              | 10.1                     | [12] |
| CNFs                                      | ~5   | 300              | 10.1                     | [10] |
| Li-MWNTs                                  | ~2.5   | ~473-673         | 0.1                      | [14] |
| K-MWNTs                                   | ~1.8   | <313             | 0.1                      | [14] |
| Li/K-GNTs(SWNT)                           | ~10  | 300              | 8~12                     | [24] |
| GNFs                                      | ~10  | 300              | 8~12                     | [24] |
| GNFs                                      | 6.5  | ~300             | ~12                      | [24] |
| MWNTs                                     | ~5   | ~300             | ~10                      | [24] |
| SWNTs                                     | ~0.1   | 300~520          | 0.1                      | [24] |
| MWNTs (electro-chemical)                  | <1   | -                | -                        | [24] |
| Nano-structured graphite                  | 7.4  | ~300             | 1.0                      | [24] |
| SWNT (50-70% purity,<br>electro-chemical) | ~2   | -                | -                        | [24] |

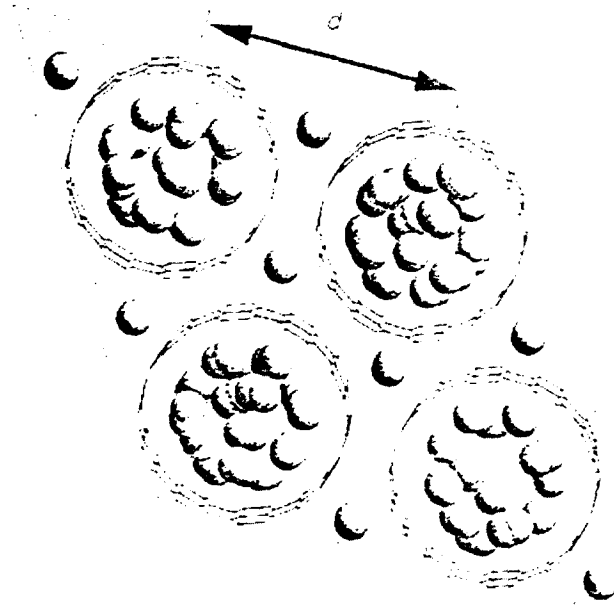


그림 3. SWNT의 튜브 안과 interstitial site로의 수소저장 모델[23]

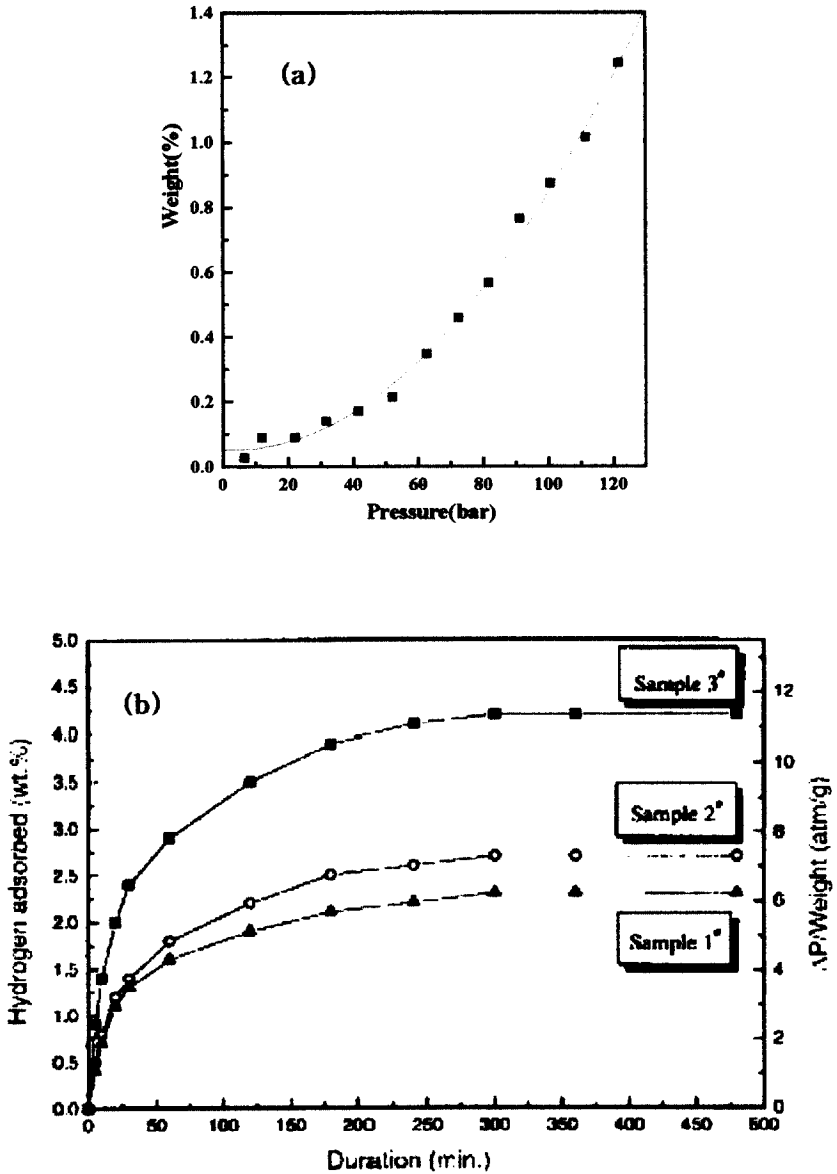


그림 4. (a) CNF의 압력에 따른 수소저장 특성[11], (b) SWNT의 시간에 따른 수소저장 특성[17] (sample 1-as synthesized of SWNT, sample 2-after HCl treatment of SWNT, sample 3-heat treatment of sample 2)



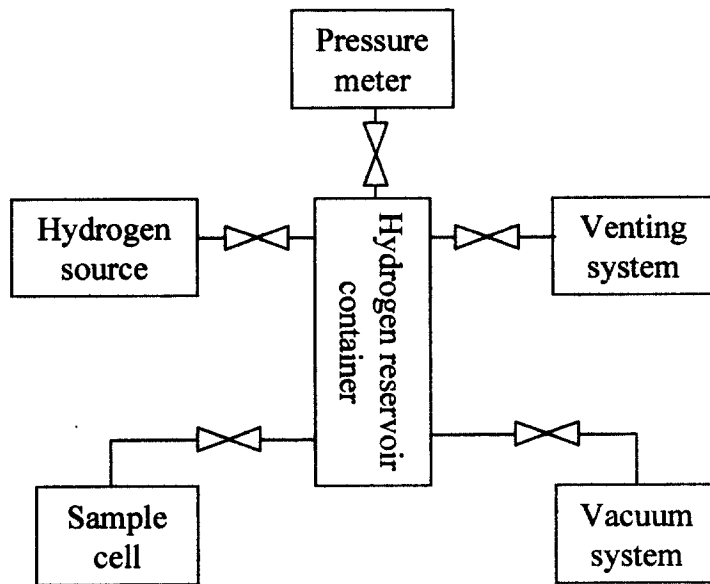


그림 5. 수소저장량 측정에 사용된 PCT 흡착장치의 개념도[12]

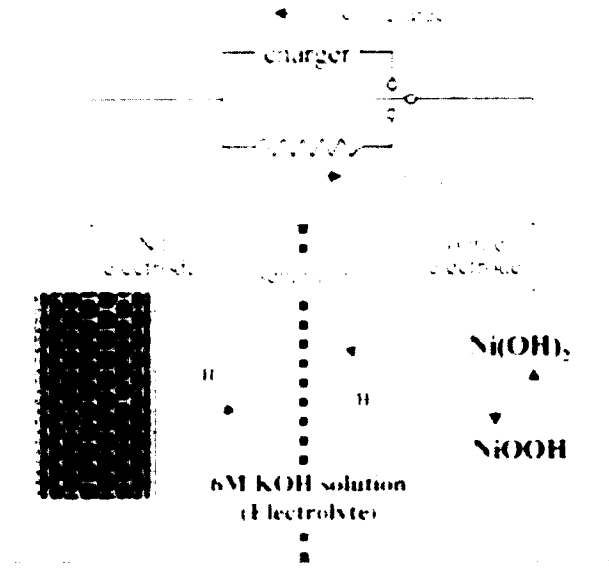


그림 6. 전기화학방법에 의한 수소저장 측정장치 개략도[21].