

## 수소저장용 단일벽 탄소나노튜브의 표면처리 효과

이영석<sup>†</sup>, 조세호<sup>\*\*</sup>, 박일남<sup>\*</sup>

\*충남대학교 공과대학 정밀공업화학과, \*\*순천대학교 신소재응용공학부,

### Effect of surface treatments on Single-walled Carbon nanotubes(SWNTs) for Hydrogen storage

Young Seak Lee<sup>†</sup>, Se Ho Cho<sup>\*\*</sup>, and Il Nam Park<sup>\*</sup>

*\*Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, Chungnam National University  
Yuseong, Daejeon, 305-764, Korea*

*\*\*Department of Chemical Engineering, Suncheon National University,  
Suncheon, 540-742, Korea*

#### ABSTRACT

In this study, We had surface-treated single-walled carbon nanotubes (SWNTs) for improving hydrogen storage capacity. The SWNTs were treated by heat treatment, acid treatment and fluorinated at various temperatures. The SWNTs were characterized by Raman spectroscopy and TEM and estimated hydrogen storage capacities at 303K. As shown Raman spectra and TEM images, the structure of fluorinated SWNTs were stable at 423K but changed to the MWNTs-like structure or onion structure over 523K.

Hydrogen storage capacity of SWNTs fluorinated at 423K was remarkably increased 2.6 times than that of pristine SWNTs. For SWNTs fluorinated at 573K, the amount of hydrogen adsorbed wasn't increased compared with SWNTs fluorinated at 423K. Therefore, high hydrogen storage capacity of SWNTs could be archived by fluorinated condition at 423K, which was not changed SWNT structure.

**주요기술용어** : Carbon nanotube(탄소나노튜브), Hydrogen storage(수소저장), Surface treatment(표면처리), fluorination(불소화)

#### 1. 서 론

<sup>†</sup> Corresponding author : youngslee@cnu.ac.kr

탄소재료의 수소저장체로의 가능성은 1970년 대 흑연에 알칼리 금속을 도핑하여 수소저장량이 증가한다는 사실이 발표되면서 연구되기 시작하였다. 그러나 금속이 도핑 된 흑연은 수소저장합금에 비하여 저장량이 매우 작았기 때문에 활발한 연구가 진행되지 못하였다.

수소에너지의 실용화를 위한 연구가 진행되면서 수소저장물질의 개발에 대한 연구가 다시 활기를 띠고 다양한 물질에 대한 수소저장 가능성이 타진되었다. 1997년 Dillon 등<sup>1)</sup>은 단일벽 탄소나노튜브에 273 K에서 수소를 흡착시킨 결과로부터 순수 단일벽나노튜브의 수소저장량은 5 ~ 10wt% 라고 예측하였다. 또한, 이들은 최근에 300 K, 10 MPa에서 단일벽 탄소나노튜브에 4.2wt%의 수소를 저장하였다고 보고하였다. 이 연구에 사용된 단일벽 탄소나노튜브는 튜브의 평균 직경이 약 1.85 nm로 전형적인 단일벽 나노튜브보다 큰 직경을 갖고 있으며, 큰 직경으로 인하여 높은 수소저장량을 얻을 수 있었다고 주장하였다. Y. Ye 등<sup>2)</sup>은 고순도의 절단된 단일벽 나노튜브에 수소를 저장하는 실험을 통하여 80 K, 40 bar보다 높은 압력에서 8wt% 이상의 수소를 저장하였다고 보고하였다. P. Chen 등<sup>3)</sup>은 대기압과 약간 상승한 온도에서 알칼리 금속이 도핑 된 흑연 첨유에 다량의 수소가 저장된다고 발표하였다. 그러나 이들의 결과는 아직까지 재현되지 못하고 있으며, 후속결과의 발표도 이루어지지 않아 논쟁거리가 되고 있다. 반면, 흡착량의 구체적인 수치의 차이는 존재하지만, 탄소나노튜브의 수소저장량 향상을 위해 나노튜브의 미세구조 제어 및 정제와 기상·액상·고상의 표면처리방법들이 계속적으로 제안되고 있다<sup>4-6)</sup>. 연구 발표에 따르면 탄소나노튜브의 순도, 직경, 길이 등의 물성에 따라 0.001 ~ 수십 wt% 이상의 수소를 저장할 수 있다고 한다<sup>5-9)</sup>. 지금까지의 연구결과를 살펴보면 높은 수소저장특성을 갖는 탄소나노튜브의 조건은 탄소나노튜브의 직경이 크고, 길이가 짧고 금속의 성질을 가져야 한다고 알려져 있다.

본 연구에서는 수소저장량 향상을 위하여 단일벽 탄소나노튜브를 정제하거나 액상 및 기상(산처리와 불소처리)에 의한 표면처리를 수행하였다. 처리 전과 후의 단일벽 탄소나노튜브의 물리적, 화학적 변화를 고찰하고 PCT 장비를 이용하여 수소저장량을 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 탄소나노튜브의 정제 및 표면처리

본 연구에서는 아크방전법에 의해 제조한 탄소나노튜브를 구입하였으며, 구입한 탄소나노튜브는 30wt% 단일벽 탄소나노튜브(SWNTs)와 8wt%의 전이금속을 함유하고 있었다. 시료는 일반적으로 널리 사용되고 있는 열처리와 산처리법에 의하여 정제를 한 후 사용하였다. 구체적인 정제 조건은 다음과 같다. 743 K에서 50분간 공기 중에서 열처리하여 비정질 탄소를 제거하였으며, 6 M 염산으로 24시간 동안 교반하여 전이금속을 제거하였다. 산처리공정은 30% 질산에 단일벽 탄소나노튜브를 넣어 20시간 교반과정을 거쳤으며, 수세·건조·소성과정을 거쳐 시료를 준비하였다. 불소화공정은 불소 압력 0.02 MPa에서 10분간 시료를 423 - 573 K로 변화시키면서 불소가스

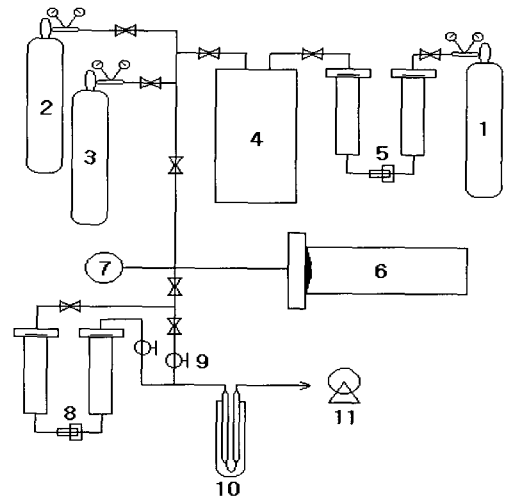


Fig. 1 Schematic diagram of fluorination reactor.

- 1. F<sub>2</sub> gas cylinder
- 2. Ar gas cylinder
- 3. O<sub>2</sub> gas cylinder
- 4. buffer tank
- 5. HF absorber(NaF pellet)
- 6. reactor
- 7. pressure gauge
- 8. F<sub>2</sub> absorber(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- 9. glass cock
- 10. liquid nitrogen
- 11. rotary vacuum pump

(98%, Messer)와 직접 접촉시키는 방법으로 처리하였다. Fig. 1에 불소화 장치의 계략도를 나타내었다.

## 2.2 특성분석

단일벽 탄소나노튜브의 길이, 직경, 상 변화 등의 미세조직은 투과전자현미경(TEM, Hitachi, H-9000NA)으로 관찰하였다. 시료 표면의 C, F 성분변화는 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, Ulvac Phi Model 5500)로 측정하였다. 불소처리 전과 후의 표면의 관능기를 확인하고자 FT-IR(Shimadzu, FTIR 8700)를 사용하여  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  범위에서 적외선 분광 분석을 하였으며, Raman spectrometer(Bruker, FFS-100/S)를 이용하여 상변화를 관찰하였다.

## 2.3 수소저장량 측정

단일벽 탄소나노튜브의 수소저장량 평가는 PCT(Pressure-Concentration-Temperature)장치에서 수행하였다. 수소 흡착 전에 시료는 장치내에서 120기압으로 10시간 이상 활성화 한 후 진공으로 배기하였으며, 수소흡착은 300 K에서 100기압까지 10기압의 간격으로 수행하였다. 사용한 셀 부피는 20 ml이고, 수소가스 순도는 99.999%이었으며, 시료에 흡착된 수소저장량은 Van der waals 식을 이용하여 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

아크방전법으로 합성한 단일벽 탄소나노튜브는 열처리와 산처리에 의하여 정제된 후 실험에 사용하였다. SEM과 TG 분석을 통하여 정제된 단일벽 탄소나노튜브의 비정질 탄소와 촉매가 선택적으로 제거되었음을 확인할 수 있었다. 또한 정제된 단일벽 탄소나노튜브의 순도는 라만 분광기에 의하여 분석할 수 있다. Fig. 2는 정제된 단일벽 나노튜브(a)와, 423, 473, 523, 573 K에서 불소부분압 0.2에서 10분간 불소화하여 얻은 탄소나

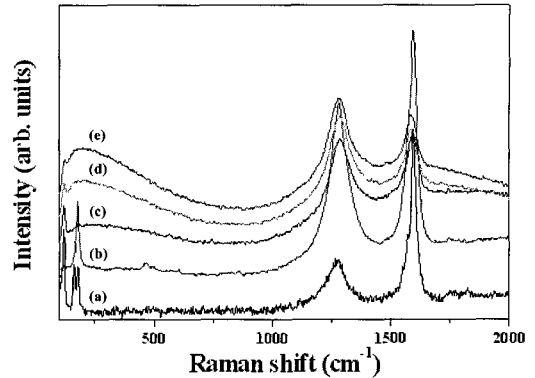


Fig. 2 FT-Raman spectra of the fluorinated SWCNTs at various fluorination temperature : (a) purified pristine; (b~e) fluorinated at 423K, 473K, 523K and 573K.

노튜브((b), (c), (d), (e))의 라만 분광분석 결과이다. (a)는 전형적인 단일벽 탄소나노튜브의 라만 스펙트럼을 나타내고 있다. 고주파수 영역의 G 밴드(band)와 D 밴드 피크(band peak)와, 저주파수 영역의 단일벽 나노튜브만의 radical breathing modes(RBM)가 나타나고 있다. RBM 분석 결과 정제된 시료는 직경 1.5 nm인 단일벽 탄소나노튜브 다발(bundle)로 존재하고 있음을 예측할 수 있었다. D band ( $1280 \text{ cm}^{-1}$ ) 피크는 비정질 탄소나 결합을 나타내는 특정 피크로 정제 후에 intensity가 감소하였다. 이로부터 비정질 탄소가 제거되었음을 확인할 수 있었다. G band( $1593 \text{ cm}^{-1}$ )는 고 흑연화 (highly graphitized) 구조와 관련되며 IG /ID의 증가는 탄소나노튜브의 순도가 증가하였음을 나타낸다.

불소처리 된 단일벽 탄소나노튜브((b)-(e))의 라만 스펙트럼을 관찰한 결과 D band의 피크가 전체적으로 증가하였으며, G band의 강도(intensity)가 다소 감소하였다. 이는 불소처리에 의하여 결함(defect)이 증가하고 흑연층(graphitized layer)이 다소 무너지고 있음을 보여주는 결과이다. 단일벽 탄소나노튜브의 불소처리 온도에 증가와 상관없이 423 K에서 G band 피크가 가장 크고, 그 강도의 비 (IG /ID)또한 가장 크

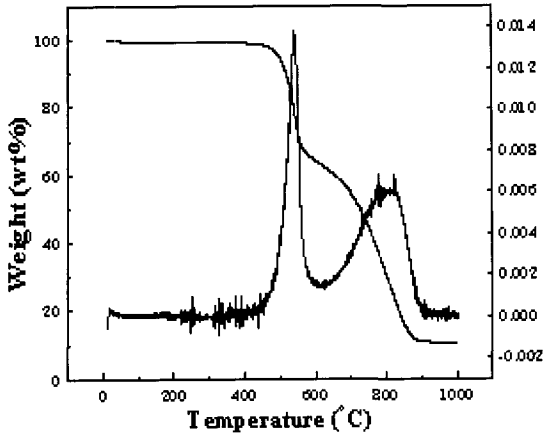


Fig. 3 TGA curve of pristine single-walled carbon nanotubes.

게 관찰되었다. 이는 수소를 흡착할 수 있는 결함(defect)이 불소처리 온도 423K에서 가장 많이 생성되고 있으며, 수소흡착 향상에 기여할 것이라 기대된다. 불소처리 온도가 증가할수록 단일벽 탄소나노튜브의 벽의 경계가 무너지면서 523 K 이상의 온도에서는 단일벽 탄소나노튜브의 고유 피크인 radical breathing modes(RBM)가 사라졌다. 이는 다른 문헌에서 보고된 바와 일치하는 결과로써, 523 K에서 불소처리된 단일벽 탄소나노튜브

의 구조가 변화되고 있음을 보여주고 있다. J. L. Margrave 등<sup>10)</sup>의 보고에 의하면 불소는 단일벽 탄소나노튜브의 측벽에 존재하고, 600 K에서 불소처리된 시료는 벌크한 단일벽 탄소나노튜브 구조를 유지하지만 773 K에서 처리된 시료의 경우 단일벽 탄소나노튜브 구조가 무너지고 일부 다중벽 탄소나노튜브 같은 구조가 생성되었다고 한다. 또한 A. Hamwi 등<sup>11)</sup>은 불소화에 의하여 비정질 탄소와 촉매로 사용된 금속의 제거 효과를 보였으며, 고온에서의 불소화는 상의 변화를 보였다고 보고하였다.

Fig. 3은 단중벽 나노튜브의 TGA분석 결과이다. 500 °C부근에서 급격한 무게 감소를 보이는 것으로 나타났다. 또한, 이 TGA 결과와 라만 스펙트럼 결과로부터 단일벽 탄소나노튜브의 순도는 82%임을 확인하였다.

Fig. 4는 표면처리하지 않은 단일벽 탄소나노튜브의 TEM 이미지를 보여주고 있다. 이 경우 열처리와 산처리 정제과정을 거친 시료로 비정질 탄화수소나 촉매금속이 남아있지 않음을 보여준다. 또한 단일벽 탄소나노튜브의 직경이 1.5nm인 다발로 존재함을 확인할 수 있었으며 이는 Raman breathing mode로부터 예측된 값과 잘 일치하였다<sup>12)</sup>.

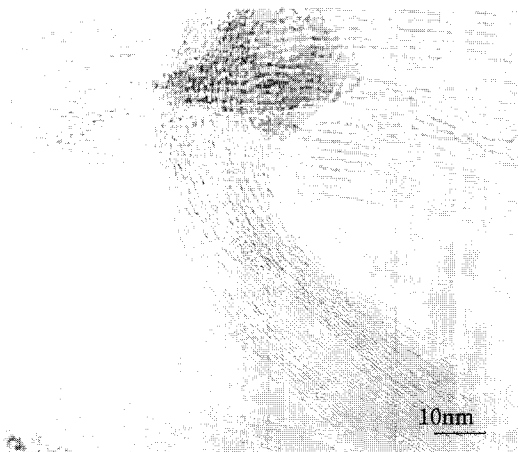


Fig. 4 High-resolution TEM image of the pristine single-walled carbon nanotube.

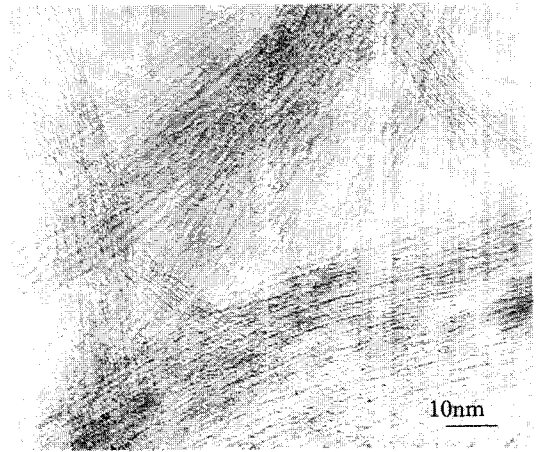


Fig. 5 High-resolution TEM image of the single-walled carbon nanotube at fluorinated at 423 K.

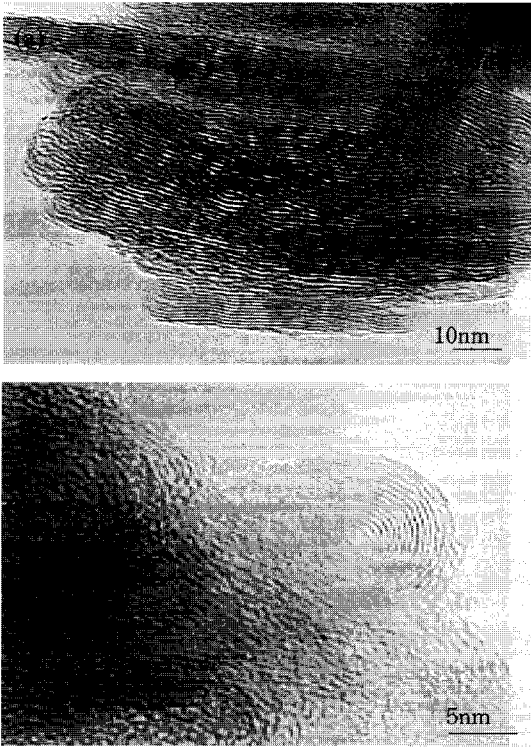


Fig. 6 High-resolution TEM image of the single-walled carbon nanotube at oxidized at 523 K

Fig. 5는 423 K에서 불소처리 한 단일벽 탄소나노튜브의 TEM 이미지를 보여주고 있다. 이 사진은 단일벽 탄소나노튜브 구조를 잘 유지하고 있으며, 나노튜브의 직경도 거의 변화가 없었다. 그러나 573K에서 불소처리된 TEM 사진(Fig.6(a))를 보면 단일벽 탄소나노튜브가 꼭 다중벽 탄소나노튜브의 TEM 사진과 동일하게 보인다. 또한 Fig. 6(b)에서 알 수 있듯이 단일벽 탄소나노튜브의 일부는 양파모양으로 배열되기도 하였으며, 일부는 흑연화가 진행되기도 하였음이 관찰되었다. 위의 결과로부터 불소화조건에 의하여 단일벽 탄소나노튜브의 구조가 크게 영향을 받을 수 있었다.

단일벽 탄소나노튜브와 다중벽 탄소나노튜브의 수소 흡착 시뮬레이션 결과보고에 의하면 다중벽 탄소나노튜브의 수소저장량은 직경에 상관 없는 반면 단일벽 탄소나노튜브는 직경에 비례한

다고 하였다. 이는 수소가 흡착되면 직경이 증가하기 때문에 다중벽 탄소나노튜브의 경우에는 불안정하다고 하였다. 따라서 밀도함수계산법에 의하여 계산한 결과 이론적으로 적절한 조건에서 단일벽 탄소나노튜브는 수소를 14wt%, 다중벽 탄소나노튜브는 7.7wt%의 수소흡착을 보인다고 하였다<sup>13)</sup>.

문헌조사에 의하여 본 연구에서는 수소저장량의 향상을 위한 불소화조건으로 단일벽 탄소나노튜브의 상의 변형이 일어나지 않는 조건이 최적일 것이라 기대할 수 있었다.

Table 1은 100bar에서 단일벽 탄소나노튜브의 수소저장량을 정리한 결과이다. 아크 방전법에 의하여 제조된 순도 30%인 단일벽 탄소나노튜브의 수소저장량은 0.30wt%였으며, 비정질 탄소와 촉매금속이 제거된 정제된 단일벽 탄소나노튜브는 0.43wt%의 수소를 흡착하였고 산처리한 단일벽 탄소나노튜브와 불소처리 된 시료의 수소저장량은 각각 0.76wt%과 0.80wt%였다. 산처리한 단일벽 탄소나노튜브와 불소처리 된 단일벽 탄소나노튜브는 각각 정제된 단일벽 탄소나노튜브의 수소저장량에 비하여 1.77과 1.86배가 증가한 값이다. 또한 정제전과 비교하면 각각 2.53과 2.67배 증가한 것이다. 그러나 523 K에서 불소처리 한 단일벽 탄소나노튜브는 예상한 바와 같이 423 K에서 불소처리 된 단일벽 탄소나노튜브보다 더 낮은 0.49wt%의 수소저장량을 보였다. 이것은 단일벽 탄소나노튜브의 523 K에서 불소처리 할 경우 단일벽의 구조의 변화로 인하여 수소가 흡착할 수 있는 전형적인 단일벽 탄소나노튜브의 비가 상대적으로 줄어든 것으로 판단된다<sup>12)</sup>. 또한 423 K에서 불소처리 된 단일벽 탄소나노튜브는 라만 스펙트럼과 TEM분석 결과 불소처리에 의한 수소흡착량의 증가는 G band의 intensity (IG)의 증가에서 볼 수 있듯이 정제과정 후에도 잔류하던 금속촉매의 제거에 의한 순도의 증가와 D band에서 보여주는 defect 효과의 증가 때문으로 판단할 수 있었다. 불소화의 또 다른 효과는 전자친화도가 큰 불소가 수소 친화적 반응을 유도하여 수소

Table 1 Hydrogen uptake at various conditions of single-walled carbon nanotubes

Carbon materials	Hydrogen capacity (uptake)
Raw SWNTs	0.30wt%
Heat treatment SWNTs	0.38wt%
Pristine SWNTs(purity %)	0.43wt%
Acid treated SWNTs	0.76wt%
Fluorinated SWNTs at 423K	0.80wt%
Fluorinated SWNTs at 573K	0.41wt%

저장량의 향상을 가져오는 것으로 보인다.

수소저장 평가실험이 끝난 시료를 채취하여 불소화된 단일벽 탄소나노튜브의 미세조직을 관찰한 결과 수소흡착전의 상태와 구조면에서 거의 변화하지 않았음을 확인할 수 있었다. 또한, 불소화가 단일벽 탄소나노튜브의 고압에서의 안정성을 감소시키지 않고 압력저항성을 유지함을 알 수 있었다. 지금까지의 결과로부터 열처리, 산처리에 의한 정제 및 산처리와 불소처리에 의하여 수소저장능이 1.2 ~ 2.6배까지 크게 증가함을 알 수 있었으며, 적절하게 설계된 다양한 탄소재료를 최적의 조건에서 불소처리 하였을 경우에 높은 수소저장량을 얻을 수 있을 것으로 기대되었다.

#### 4. 결 론

아크방전법에 의해 제조된 단일벽 탄소나노튜브를 여러 가지 조건에서 처리하여 100기압, 300 K에서 PCT 장치를 이용하여 수소저장량 측정을 수행하고 표면처리가 수소저장량에 미치는 영향을 조사하였다.

아크방전법에 의하여 제조된 단일벽 탄소나노튜브(순도 30%)는 0.30wt%의 수소저장능을 보였으며, 열처리와 산처리에 의하여 각각 0.38wt%, 0.43wt%까지 증가하였다. 불소부분압 0.02 MPa, 반응온도 423 K에서 10분간 불소처리 한 단일벽

탄소나노튜브의 수소저장량은 0.80wt%였으며, 이는 정제 전의 단일벽 탄소나노튜브와 비교하여 260%의 증가 된 값을 나타냈다. 이러한 증가는 불소에 의하여 1차 정제된 단일벽 탄소나노튜브가 다시 정제되고, 화학적 처리에 의하여 표면의 defect가 및 불소가 갖은 높은 전자친화도로 인한 탄소-수소 상호작용의 증가 때문으로 판단된다. 본 연구를 통하여 수소저장특성이 우수한 탄소나노재료를 선택하여 산처리나 불소처리하면 경쟁력 있는 수소저장재료를 제조할 수 있을 것으로 기대할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahi, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben : "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", Nature, Vol. 386, 1997, pp. 377-379.
- 2) P. Chen, X. Wu, J. Lin and K. L. Tan : "High H<sub>2</sub> uptakte by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperature", science, Vol. 285, pp. 91-93.
- 3) Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, B. Liu, A.G.Rinzler, D. Colbert, K.A. Smith and R. E. Smalley : "Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes", Appl. Phys. Lett., Vol. 74, 1999, pp. 2307-2309.
- 4) R. Yang : "Hydorgen storage by alkali-doped carbon nanotube-revisited", Carbon, Vol. 38, 2000, pp. 623-626.
- 5) A.K.M. Fazle Kibria, Y. H. Mo, K. S. Park,

- K. S. Nahm and M. H. Yun : "Electrochemical hydrogen storage behaviors of CVD, AD and LA grown carbon nanotubes in KOH medium", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, 2001, pp. 823-829.
- 6) M. Hirscher, M. becher, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowaka, A. Quintel, G. S. Duesberg, Y. Choi, P. Downes, M. Hulman, S. Roth, I. Stepanek and P. Bernier : "Hydrogen storage in sonicated carbon materials", *Appl. Phys. A*, Vol. 72, 2001, pp. 129-132.
- 7) M. Rzepka, P. Lamp and M. de la Casa-Lillo : "Physisorption of hydrogen on microporous carbon and carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, 1998, pp. 10894-10989.
- 8) C. Liu, Y. Fan, M. Liu, H. Cong, H. Cheng and M. Dresselhaus, "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature", *Science*, Vol. 286, 1999, pp. 1127-1129.
- 9) J. H. Kim, J Y. Lee, K. Lee : "Hydrogen Storage in Ni Nanoparticles-Dispersed Multiwall Carbon Nanotubes" *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 13, 2002, pp. 74-83.
- 10) E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smally, R. H. Hauge and J. L. Margrave : "Fluorination of single-wall carbon nanotubes", *Chem. Phy. lett*, Vol, 296, 1998, pp. 188-194.
- 11) A. Hanwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy and F. Beguin : "Fluorination of carbon nanotubes", *Carbon*, Vol. 35, 1997, pp. 723-728.
- 12) Y. S. Lee, T. H. Cho, B. K. Lee, J. S. Rho, K. H. An, Y. H. Lee : "Surface properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes" *J. Fluorine Chemistry*, Vol.120, 2003, pp. 99-104.
- 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, T. Frauenheim and Y. H. Lee : "Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes", *Syn. met.*, Vol. 113, 2000, pp. 209-216.