

## 리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브의 수소저장

이진배\*, 이순창\*, 이상문\*, 이영석\*\*, 김해진\*<sup>†</sup>

\*한국기초과학지원연구원 에너지나노소재팀, \*\*충남대학교 정밀공업화학과

### H<sub>2</sub> uptake of the Li dispersed nickel oxide nanotubes

Jin Bae Lee\*, Soon Chang Lee\*, Sang Moon Lee\*, Young Seak Lee\*\*, Hae Jin Kim\*<sup>†</sup>

\*Energy Nano Material Team, Korea Basic Science Institute,  
Yuseong, Daejeon 305-333, Korea

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

#### ABSTRACT

Highly ordered Li dispersed nickel oxide nanotubes were prepared with anodic aluminum oxide (AAO) template for hydrogen storage. Electron microscope results showed that uniform length and diameter of nickel oxide nanotubes were obtained. The wall thickness and outer diameter of nickel oxide nanotubes are about 40 - 50 nm and 200 - 400 nm, respectively. It was observed that the diameter of nickel oxide nanotubes is bigger than the pore diameter of AAO template. Li dispersed nickel oxide were consisted of nanoflakes and had structures of nanotubes and nanorods. For increasing the hydrogen adsorption and desorption capacity, the Li dispersed nickel oxide nanotubes were fluorinated. The fluorinated Li dispersed nickel oxide nanotubes showed 1.65 wt% of the hydrogen adsorption capacities at 77 K under 47 atm.

**주요기술용어** : Hydrogen adsorption(수소흡착), Nickel oxide nanotube(니켈 산화물 나노튜브), Anodic aluminum oxide template(양극알루미늄 산화물 템플릿), Fluorination(불소화), Lithium(리튬)

#### 1. 서 론

수소는 물로부터 대량생산이 가능하고 친환경적이며 미래지향적인 대체연료이다<sup>1)</sup>. 현재 상업적인 수소의 생산을 위해서는 많은 투자비용과

대량생산에 있어서 많은 문제점들이 산재되어 있다. 또한 아직까지 수소저장을 위해서는 수소저장 기술, 저장물질의 선정과 수소저장의 메커니즘 등을 해결하여야 한다.

수소저장의 기술로는 고압가스 압축법, 저온 액체수소저장, 금속 수소화물과 탄소나노튜브를 이용한 방법 등이 있다<sup>2-5)</sup>. 이러한 방법 중에 탄소

<sup>†</sup>Corresponding author : hansol@kbsi.re.kr

나노튜브의 경우 0에서 67.55 wt%<sup>6-7)</sup>의 수소저장 결과를 보여주었으나, 재현성에 있어서 문제점을 드러내고 있는 실정이다.

금속나노입자, 나노와이어와 나노튜브와 같은 금속 나노구조 물질들은 전기적, 광학적 특성 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다<sup>8-11)</sup>. 금속 나노 물질을 제조하는데 있어서 여러 가지 방법이 있는데, 그중 쉽고 일정한 크기의 나노튜브를 제조할 때 많이 이용되는 방법이 알루미늄 양극 산화물(anodic aluminum oxide, 이하 AAO)을 템플릿으로 이용하는 방법이 있다.

템플릿을 이용한 기술은 정렬된 구조를 가지는 나노크기의 물질을 합성하는데 있어서 유망한 방법이다. 특히 AAO의 일정하고 끝은 나노채널을 이용함으로써, 많은 연구자들이 다양한 나노튜브, 나노와이어 또는 나노막대 등의 다양한 1차원 나노물질을 합성하여 왔다<sup>12)</sup>.

AAO를 이용한 나노구조체의 합성은 CVD를 이용한 탄소나노튜브의 합성<sup>13)</sup>, AAO 안벽에 형성된 나트륨 나노튜브<sup>14)</sup>와 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>15)</sup> 나노와이어의 합성등과 같이 많이 이용되고 있다.

니켈산화물은 촉매 및 전극물질로써 널리 이용되고 있다. 니켈 산화물 전극물질은 슈퍼커패시터를 실제 응용에 적용하기 위한 약점에 대해 높은 저항성을 가지고 있다<sup>16)</sup>. 또한 니켈산화물 혼합 촉매를 이용한 메탄의 부분산화<sup>17)</sup>, 프로판의 선택적 산화<sup>18)</sup>와 에탄의 산화반응에 의한 탈수소화<sup>19)</sup> 등에서 보고되어지고 있다.

본 연구는 AAO 템플릿을 이용한 니켈 산화물 나노튜브와 리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브를 제조하였고, 플루오르화를 통한 수소의 저장량 증가, 특성분석 및 수소의 흡착 특성에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 니켈 산화물 나노튜브의 제조

실험에 사용된 모든 시약은 다른 정제과정을 거치지 않고 사용하였다. 니켈 산화물 나노튜브의

합성은 다음과 같다.

100 ml의 2차 증류수에 0.2 mol의 nickel (II) nitrate hexahydrate(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Aldrich 98 %)를 용해시킨다. 1.8 g의 AAO 템플릿(Anodisc 47, Whatman)을 위의 니켈 전구체 수용액에 상온에서 4 시간동안 함침 시킨다. 그 후 Ni-AAO 템플릿을 313 K의 진공상태에서 4 시간동안 감압 건조 후, 공기 분위기에서 4 시간동안 건조시킨다. 얻어진 Ni-AAO 템플릿은 옅은 녹색으로 변한다. Ni-AAO 템플릿에서 AAO 템플릿을 분리시키기 위하여 6 시간동안 2M의 NaOH 수용액에서 용해시킨다. NaOH 수용액에 용해된 AAO 템플릿을 분리하기 위하여 남겨진 녹색의 침전물들을 증류수에 수차례 세척하고 필터링하였다. 그 후 니켈 산화물들은 373 K에서 2시간동안 건조되어진 후, 건조 되어진 니켈 산화물들은 773 K에서 2시간동안 하소함으로써 니켈 산화물 나노튜브는 얻어졌다.

### 2.2. 리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브의 제조

1.38 g의 LiNO<sub>3</sub>와 5.82 g의 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 100 ml의 2차 증류수에 용해시킨다. Li와 Ni가 용해된 수용액에 1.8 g의 AAO 템플릿을 함침시킨다. 그 후의 과정의 니켈 산화물 나노튜브의 제조 과정과 동일하다.

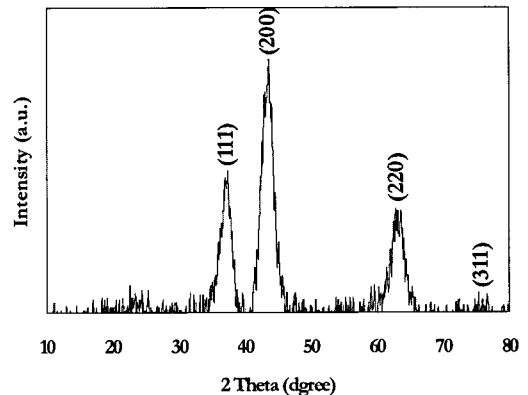


Fig. 1 XRD patterns of nickel oxide nanotubes

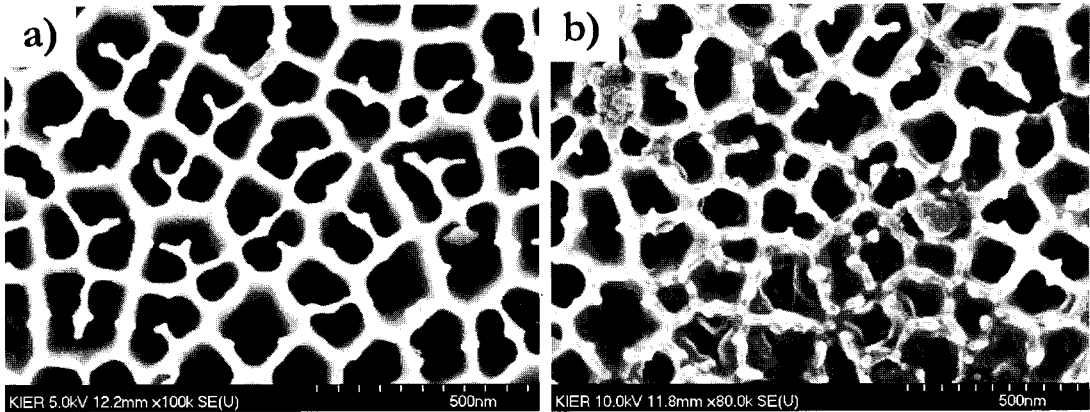


Fig. 2 SEM images of (a) AAO template, (b) Ni-AAO template

제조된 니켈 산화물 나노튜브의 결정상 구조를 관찰하기 위하여 Bruker사의 X-선 회절분석 장비 (D8-advance X-ray diffractometer)를 이용하여  $2\theta = 10 - 80^\circ$  범위에서 X-선 회절 분석 (XRD)을 수행하였다. 분석 조건은 타겟을 CuK $\alpha$ , 전압 및 전류는 각각 40 kV와 40 mA로 하였다. 제조된 나노튜브의 형상을 관찰하기 위하여 Hitachi사의 S-4700 SEM을 이용하여 전계방사형 전자현미경(FE-SEM) 분석을 수행하였다. 또한 제조된 니켈 산화물의 마이크로/나노구조 해석을 위하여 JEOL사의 JEM2100F를 이용하여 전계방사형 투과전자현미경 (FE-TEM) 분석을 수행하였다.

### 2.3. 수소 흡착량 평가를 위한 실험장치

리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브의 수소 흡착 능력평가는 BEL JAPAN Inc.사의 MSB-AD-H 장치와 Rubotherm사의 마이크로 저울을 이용하여 측정하였다. 샘플의 전처리에는 12 시간동안 진공하의 상온에서 수행하였고, 분석 챔버의 압력은  $10^{-3}$  Pa 이하였다. 전처리된 샘플은 마이크로 저울로 옮겨진 후, 수소의 흡착은 47 atm에서 77 K와 상온에서 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. XRD와 SEM에 대한 고찰

Fig. 1에 도식된 니켈 산화물 나노튜브의 XRD 패턴 결과로부터, 확연히 구분되는 각각 (111), (200), (200), (311)에 해당하는 4개의 피크가 관찰되었으며, trigonal 구조를 갖는 것으로 확인되었다 (space group R - 3 mR,  $a = 4.145$ ,  $b = 4.145$ ,  $c = 4.145$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.47^\circ$ ).

Fig. 2는 원료 AAO 템플릿과 Ni 전구체로 덮여진 AAO 템플릿의 SEM 사진이다. AAO 템플릿은 각각 200 nm의 세공입경과 60  $\mu$ m의 두께로 이루어져 있다. Fig. 2 (a)에서 보는 바와 같이 AAO 템플릿의 윗면은 고밀도로 정렬된 나노채널로 이루어져 있으며, 일정한 세공직경 뿐만 아니라 매끈한 내부를 가지고 있다. 이러한 특성 때문에, AAO를 템플릿으로 이용하여 일정하게 정렬된 니켈 산화물 나노튜브를 제조할 수 있다.

니켈 전구체로 덮여진 AAO 템플릿은 Fig. 2 (b)에서 보는 바와 같이 간간히 막혀 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 AAO 템플릿의 기공이 감압 과정 중에 완전하게 감압되지 않은 상태에서 니켈 전구체 수용액이 기공을 막은 후 건조되어졌기 때문으로 사료된다.

Fig. 3은 제조된 니켈 산화물 나노튜브의 SEM 사진을 나타낸다. 니켈 산화물 나노튜브들은 일정하게 분포되어 있으며 나노튜브의 길이는 1에서

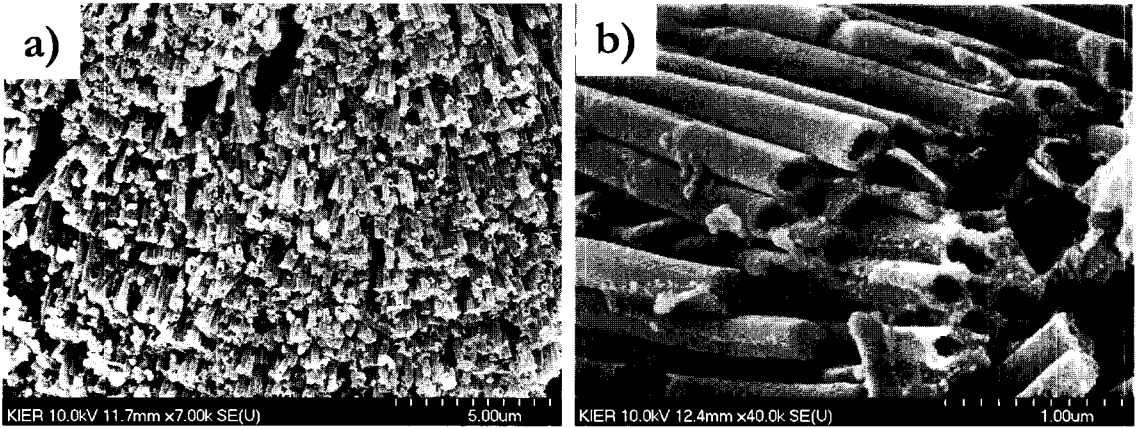


Fig. 3. SEM images of nickel oxide nanotubes.

50  $\mu\text{m}$ 로 다양하였다. 나노튜브의 길이는 평균 AAO 템플릿의 두께인 60  $\mu\text{m}$ 보다 작았다. 대부분의 니켈 산화물 나노튜브들은 오픈상태였고 부분적으로 막혀있는 것이 관찰되었다.

Fig. 4는 리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브의 SEM 사진이다. 리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브의 벽은 나노입자들로 구성되어 있으며, 또한 나노막대의 형상도 부분적으로 관찰되었다. 일부의 나노튜브는 부분적으로 막혀있었고 나노입자들은 불규칙적으로 배열되어져 있다.

### 3.2. TEM 분석

Fig. 5는 평균 직경  $200 \pm 10 \text{ nm}$ 를 가지는 니켈 산화물 나노튜브의 TEM 사진을 나타낸다. TEM 사진은 니켈 산화물 나노튜브의 형상과 좀 더 자세한 나노구조를 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이, 나노튜브의 벽두께는 약 40 - 50 nm 였고, 약 200 - 400 nm의 다양한 크기의 외경을 가지는 실린더 모양이었다. 유사한 시스템의 이전 발표<sup>20, 21)</sup>와는 달리, 니켈 산화물 나노튜브의 직경은 AAO 템플릿의 세공의 크기보다 좀 더 큰 것으로 관찰되었다. 니켈 산화물 나노튜브는 다층으로 이루어진 나노입자들의 배열로 이루어져 있고, 부분적으로 깨어진 나노튜브들이 관찰되었다. 이러한

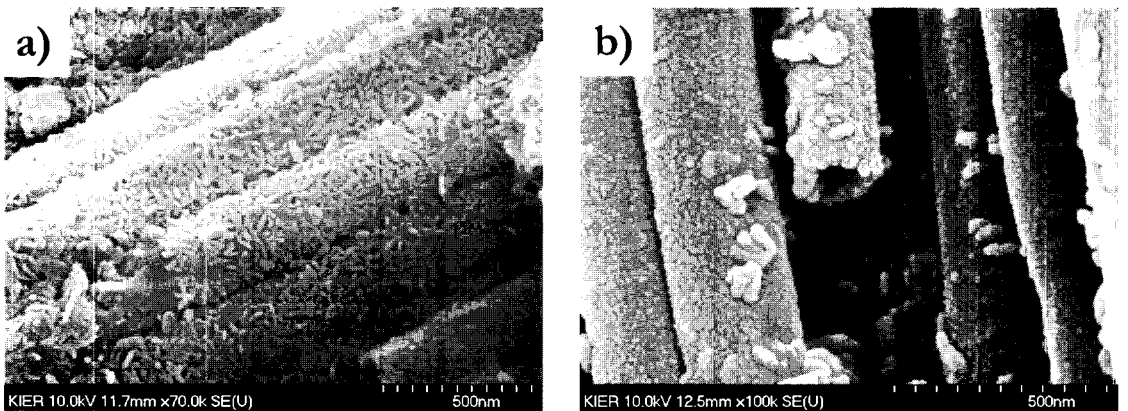


Fig. 4 SEM images of (a) nanorods, (b) nanotubes of Li dispersed nickel oxide

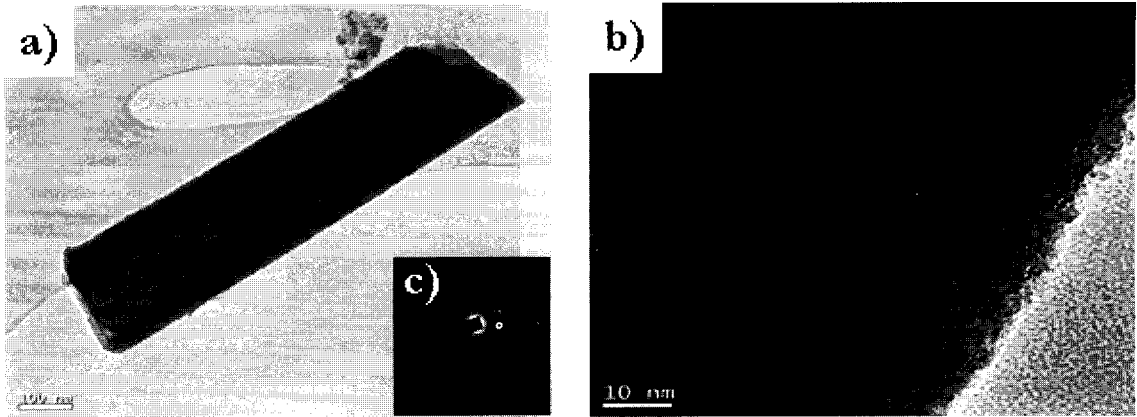


Fig. 5 (a), (b) TEM images of the nickel oxide nanotubes, (c) SAD pattern

나노튜브에서 선택적인 부분의 전자 회절 (SAED) 패턴은 Fig. 5 (c)에 나타내었다.

Fig. 6은 리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브의 TEM 사진을 나타낸 것이다.

Fig. 6 (b)에서 보는바와 같이 니켈 산화물 나노튜브와 비교했을 때, 리튬을 첨가한 경우 나노튜브의 벽은 불완전하였다. 일부의 나노막대는 나노 플레이크로 충전 되어 있기 때문에, 나노 플레이크 사이의 공간이 관찰되었다.

### 3.3. 리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브의 플루오르화

수소의 흡착 능력을 향상시키기 위하여, 리튬

이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브의 간단한 플루오르화를 수행하였다. 샘플의 플루오르화에 앞서, 리튬이 첨가된 나노튜브는 2 시간동안 473 K의 진공 하에서 건조하였다. 전처리된 샘플은 침식을 막기 위해 니켈과 stainless steel 316 SS로 이루어진 플루오르화 반응 챔버의 니켈 보트로 옮겨진다. 챔버는  $F_2$ 와  $N_2$ 의 혼합가스 (압력비 1 : 9)의 기류 하에서 1 기압, 상온에서 30 분 동안 유지된다.  $N_2$  가스는 잔여 산소와 수분을 제거하는 역할을 한다. 위의 반응이 진행된 후, 챔버는 다시  $10^{-2}$  Torr로 유지되고  $N_2$  가스는 샘플을 꺼내기 위해 충전 되어 진다.

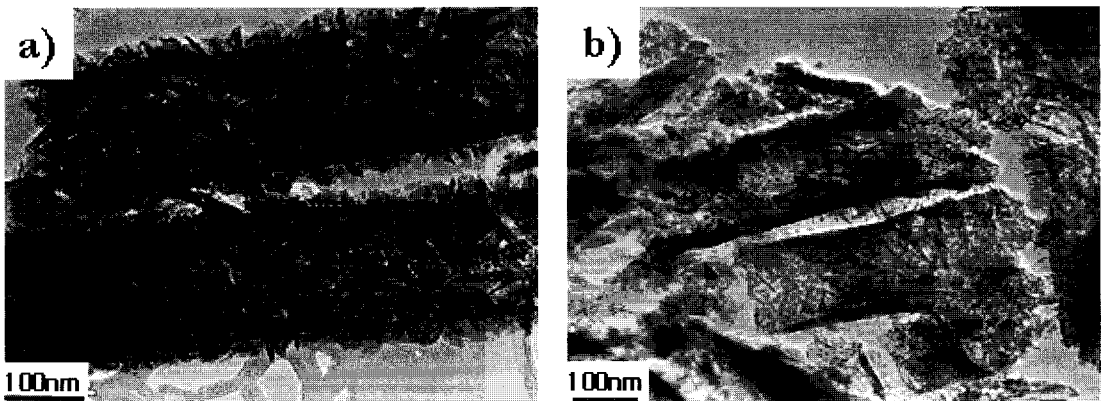


Fig. 6 TEM images of (a) nanorods, (b) nanotubes of Li dispersed nickel oxide

### 3.4. 수소의 흡착

고압 (135 bar)과 고온 (525 K)에서 수소의 흡착을 측정하기 위하여 RUBOTHERM (분석저울, 자기장 커플링과 흡착챔버로 구성) 시스템을 이용하였다.

샘플은 12 시간동안 298 K의 온도와  $10^{-3}$  pa의 압력에서 배기되어진다. 샘플이 도입되면, 샘플의 부피는 부력 효과 보정을 수행하여야 한다. 이러한 부피는 불흡착성 가스(헬륨)가 샘플에 영향을 미치는 힘을 측정함으로써 결정된다. 수소흡착의 속도론적 측정 순서는 다음과 같다. 적은 양의 수소는 흡착 챔퍼로 도입되고, 평형 테스트 (equilibrium test)는 질량과 압력에 대해 수행된다. 이러한 압력과 온도는 파일로 저장되어 지고, 흡착된 수소의 양은 부력효과 보정을 통해 얻어진다. 수소 흡착 속도론적 측정은 47 atm하에서 상온과 77 K에서 수행하였다.

Fig. 7에서 보는바와 같이 플루오르화 처리한 리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브는 각각 상온에서 0.06 wt%와 77K에서 1.65 wt%의 수소 흡착량을 나타내었다.

### 4. 결론

본 연구에서는 니켈 전구체와 AAO 템플릿을 이용하여 니켈 산화물 나노튜브와 또한 리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브를 제조하였으며, 리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브의 플루오르화를 수행하였다. 니켈 산화물 나노튜브는 NaOH를 이용하여 AAO를 제거함으로써 쉽게 얻을 수 있었다. 이러한 니켈 산화물 나노튜브의 제조 방법은 아직까지 많은 결과가 보고되어지지 않고 있다. 니켈 산화물 나노튜브는 연속적인 나노입자배열로 이루어져 있었다. 니켈 산화물 나노튜브의 벽두께는 약 40 ~ 50 nm였고, 약 200 ~ 400 nm의 다양한 외경을 가지는 실린더 형태의 구조로 이루어져 있었다. 니켈 산화물 나노튜브의 외경은 AAO 템플릿의 외경보다 큰 것으로 관찰되었다. XRD 패턴으로부터 니켈 산화물 나노튜브는

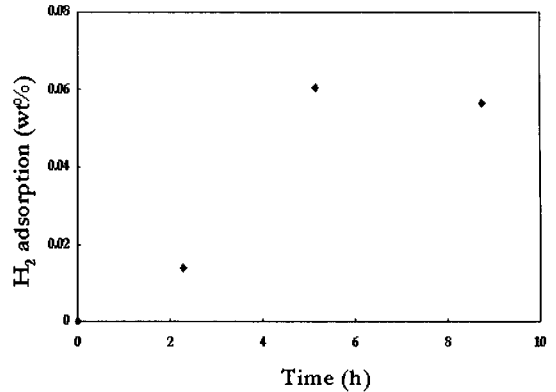


Fig. 7 (a)

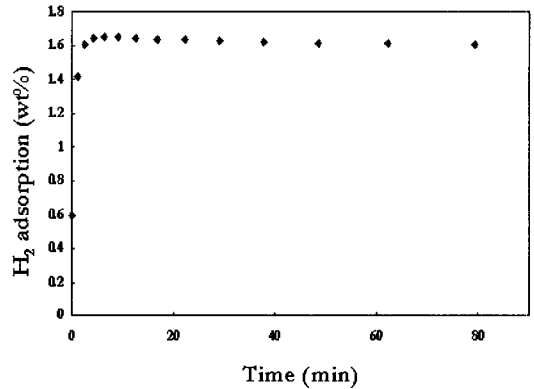


Fig. 7 (b)

Fig. 7 H<sub>2</sub> adsorption of Li dispersed nickel oxide nanotubes at (a) room temperature, (b) 77 K under 47 atm

trigonal 구조로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브는 나노 플레이크로 구성되어 있으며, 일부분의 나노막대도 관찰되었다. 수소 흡착량을 향상시키기 위하여, 리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브에 대하여 간단한 플루오르화 반응을 수행하였다. 플루오르 처리된 리튬이 첨가된 니켈 산화물 나노튜브는 47 atm하에서 0.06 wt% (상온)와 1.65 wt% (77 K)의 수소 흡착량을 보여주었다.

### 후 기

이 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구개발 사업(수소에너지 사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

### 참고문헌

- 1) A. M. Swayad and D. M. Antonelli, "A. M. Swayad and D. M. Antonelli, "Recent Advances in Hydrogen Storage in Metal-Containing Inorganic Nanostructures and Related Materials", *Advanced Materials*, Vol. 16, 2004, p. 765.
- 2) N. Takeichi, H. Senoh, T. Yokota, H. Tsuruta, K. Hamada, H. T. Takesita, H. Tanaka, T. Kiyobayashi, T. Takano and N. Kuriyama, ""Hybrid hydrogen storage vessel", a novel high-pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 28, 2003, p. 1121.
- 3) P. J. Mueller, J. C. Batty and R. M. Zubrin, "High-pressure cryogenic hydrogen storage system for a Mars sample return mission", *Cryogenics*, Vol. 36, 1996, p. 815.
- 4) V. Guthier and A. Otto, "Recent developments in hydrogen storage applications based on metal hydride", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 293-295, 1999, p. 889.
- 5) A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", *nature*, Vol. 386, 1997, p. 377.
- 6) A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker and N. M. Rodriguez, "Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102(22), 1998, p. 4253.
- 7) M.Hirscher, M. Becher, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, A. Quintel, G. S. Duesberg, Y. M. Choi, P. Downes, M. Hulman, S. Roth, I. Stepanek and P. Bernier, "Hydrogen storage in sonicated carbon materials", *Appl. Phys. A*, Vol. 72, 2001, p. 129.
- 8) T. Goodson, O. Varnavski and Y. Wang, "Optical properties and applications of dendrimer-metal nanocomposites", *Int. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 23, 2004, p. 109.
- 9) P. V. Kamat, "Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, 2002, p. 7729.
- 10) Y. H. Cheng and S. Y. Cheng, "Nanostructures formed by Ag nanowires", *Nanotechnology*, Vol. 15, 2004, p. 171.
- 11) J. P. Novak, L. C. Brousseau III F. W. Vance, R. C. Johnson, B. I. Lemon, J. T. Hupp and D. L. Feldheim, "Nonlinear Optical Properties of Molecularly Bridged Gold Nanoparticle Arrays", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, 2000, p. 12029.
- 12) K. Matsui, B. K. Pradhan, T. Kyotani, and A. Tomita, "Formation of Nickel Oxide Nanoribbons in the Cavity of Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, 2001, p. 5682.
- 13) Y. C. Sui, D. R. Acosta, J. A. Gonzalez-Leon, A. Bermudez, J. Feuchtwanger, B. Z. Cui, J. O. Flores and J. M. Saniger, "Structure, Thermal Stability, and Deformation of Multibranched Carbon Nanotubes Synthesized by CVD in the AAO template", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, 2001, p. 1523.
- 14) L. S. Wang, C. Y. Lee and H. T. Chiu, "New nanotube synthesis strategy-application of sodium nanotubes formed inside anodic aluminium oxide as a reactive template", *Chemical Communications*, Vol. 15, 2003, p.

- 1964.
- 15) Y. K. Zhou, C. M. Shen, J. Huang and H. L. Li, "Synthesis of high-ordered LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays by AAO template and its structural properties", materials science and engineering B, Vol. 95, 2002, p. 77.
- 16) J. Y. Lee, K. Liang, K. H. An and Y. H. Lee, "Nickel oxide/carbon nanotubes nanocomposite for electrochemical capacitance", Synthetic Metals, Vol. 150, 2005, p. 153.
- 17) F. Basile, G. Fornasari and F. Trifiro, "Partial oxidation of methane", Catalysis Today, Vol. 64, 2001, p. 21.
- 18). N. Fujikawa, K. Wakui, K. Tomita, N. Ooue and W. Ueda, "Selective oxidation of propane over nickel molybdate modified with telluromolybdate", Catalysis Today, Vol. 71, 2001, p. 83.
- 19) A. Kaddouri, R. Anouchinsky, C. Mazzocchia, L. M. Madeira and M. F. Portela, "Oxidative dehydrogenation of ethane on the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of NiMoO<sub>4</sub>", Catalysis Today, Vol. 40, 1998, p. 201.
- 20) L. Kim, S. M. Yoon, J. Kim and J. S. Suh, "Controllable fabrication of tube-in-tubes using anodic aluminum oxide templates", Synthetic Metals, Vol. 140, 2004, p. 135.
- 21) Y. Zhou, C. Shen and H. Li, "Synthesis of high-ordered LiCoO<sub>2</sub> nanowire arrays by AAO template", Solid State Ionics, Vol. 146, 2002, p. 81.