

## 탄소나노튜브 복합재의 수소저장특성

안중호\* · 장민규

안동대학교 신소재공학부

## Hydrogen Storage Properties of Carbon Nanotube Composites

Jung-Ho Ahn\* and Min-Kyu Jang

Department of Materials Engineering, Andong National University, 388 Songchun-dong,  
Andong, Gyungbuk 760-749, Korea

(Received April 4, 2008; Accepted May 2, 2008)

**Abstract** Carbon nanotube (CNT)/Mg<sub>2</sub>Ni composites were synthesized to enhance the hydrogen storage properties. The emphasis was made on the effect of different shortening methods of CNTs on the open-tip structure and the resulting properties. The use of open CNTs as a starting material resulted in an enhanced hydrogen properties of CNT/Mg<sub>2</sub>Ni composites. Among the employed methods for the shortening of CNTs, wet milling using ethanol was the most efficient, while ultrasonic acid treatment or thermal decomposition resulted in a less hydrogen storage capacity.

**Keywords** : Nanotubes, Hydrogen storage, Secondary batteries

### 1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube: CNT)는 강한 공유결합의 판상 탄소층이 나노미터 급 크기로 감긴 특이한 원통구조로 가지며, 그 결과 기존 탄소재료에서는 볼 수 없었던 독특한 기계적, 물리적, 화학적 성질을 가지는 것으로 알려져 있다[1-4]. 이러한 특성을 이용하여 복합재료 등 고강도 소재와, 분자 다이오드(molecular diodes)[5], 단전자 트랜지스터(single-electron transistors)[6], 마이크로웨이브 증폭기, 메모리소자[7] 등의 각종 전자소자와 화학적 센서나 촉매재[8]와 같은 화학적 이용 등, 많은 기술 분야에 응용할 수 있다. 그러나 탄소나노튜브의 많은 잠재적 응용기술 중에서 가장 가까운 장래에 실용화될 수 있는 것으로 여겨지고 있는 것이 에너지 저장 분야이다. 특히 탄소나노튜브의 제조방법 중 화학증착법(CVD: chemical vapour deposition)은 비교적 낮은 비용으로 양산이 가능하기 때문에 에너지 저장 특성만 충족된다면 이 분야의 중단기적 실용화

전망이 매우 밝다고 할 수 있다.

탄소나노튜브의 에너지 저장은 먼저 수소나 리튬 저장을 들 수 있다. 수소저장의 경우, 수소원자나 분자를 탄소나노튜브에 저장시켜 직접 수소의 에너지 원으로 사용할 수도 있고, Ni-MH(Metal hydride) 2차 전지의 전극재로 활용하여 전기화학적 형태로도 에너지를 저장 할 수 있다. 수소 저장 물질로서 탄소나노튜브가 관심을 끄는 이유는, 1)나노재료가 가지는 높은 비표면적으로 반 데르 발스(van der Waals) 인력에 의한 수소의 나노재 표면 흡착(physisorption) 뿐만 아니라, 2)나노튜브의 독특한 구조, 특히 중앙 홀 부위에 상당량의 수소분자 혹은 원자가 저장될 가능성이 있기 때문이다. 현재까지 실험결과로 보고된 탄소나노튜브의 수소저장량은 무게 비로 67.55 wt%[9](이 값은 대체로 오류로 여겨지고 있음)에서 ~0%에 이르기 까지 매우 큰 편차를 보이고 있다[9-13]. 이는 실험에 사용된 원료인 탄소나노튜브가 각 연구자마다 다른 방법으로 제조되었고, 따라서 구조, 형상 등 많은 변수가 개재된 때문이다.

\*Corresponding Author : [Tel : +82-54-820-5648; E-mail : jhahn@andong.ac.kr]

특히 튜브의 직경, 굽힘, 표면결합, 선단부의 형상 등 구조에 따른 수소 저장능의 변화에 대해서 보다 명확한 규명이 필요하다. 그러나 보고된 실측 수소 저장치의 많은 편차에도 불구하고, 탄소나노튜브는 여러 이론적 예측으로 미루어[14-15] 활성탄소 등 기존의 탄소재료에 비해서 훨씬 안정적으로 보다 많은 양의 수소를 저장할 수 있을 것으로 여겨지고 있다.

한편, 마그네슘은 이론적 수소저장용량이 7.6 wt%로 매우 높을 뿐 아니라 풍부한 부존자원, 염가, 경량 등의 장점도 가지고 있어 우수한 수소저장 물질로 꼽히고 있다[16]. 그러나 금속표면에 안정 산화층이 있어 고압과 높은 온도에서만 수소를 가역적으로 흡장, 방출한다는 문제점이 있어 실용화가 어렵다. 따라서 수소저장밀도는 떨어지지만 수소화가 보다 용이한  $Mg_2Ni$  등과 같은 마그네슘 합금계를 중심으로 각국에서 많은 연구가 진행되어 왔다[17]. 그러나 이들 합금도 수소화를 위해서는 여전히 높은 수소압과 작동온도, 그리고 까다로운 활성화·전처리 공정 등 난제가 남아있다[18]. 최근에는 고에너지 볼밀링(혹은 기계적 합금화 공정; mechanical alloying; MA) 공정을 이용하여  $Mg_2Ni$ 와 같은 마그네슘 합금의 수소저장 특성을 상당히 개선할 수 있음이 알려졌다[19]. 그러나 수소저장 용량, 수소화 반응속도 등 전반적인 특성은 아직도 실용화에는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 첨단 수소저장재료로 많이 연구되고 있는 위의 두 재료를 복합화하여 그 수소저장 특성을 조사하고자 하였다. 원재료인 탄소나노튜브는 염가의 양산이 가능한 CVD 방법으로 직접 제조하여 사용하였으며, 마그네슘 합금으로는 고에너지 볼밀링을 이용해 합성한  $Mg_2Ni$ 를 사용하였다. 특히 복합화에 앞서 탄소나노튜브를 여러 방법으로 단편화 시켜, 이것이 최종 복합재의 수소저장 특성에 어떤 영향을 미치는지를 중점적으로 비교 조사하였다

## 2. 실험방법

원료로 사용한 탄소나노튜브는 석영(quartz) 튜브 안에서 기화시킨 헤로센(ferrocene)을 촉매로 사용하고 아세틸렌 기체를 탄소원으로 하여 1173 K에서 30분간 CVD법으로 합성하였다. 탄소나노튜브 분말은 석영 내벽 및 기판 위에 생성시켰다. 또 다른 원

료인  $Mg_2Ni$ 기지합금은 순도 >99.9%의 Mg 및 Ni 순금속 혼합분말(2:1)을 아르곤 분위기에서 고에너지 볼밀링을 통해 합성하였다. 볼밀 용기와 볼은 모두 마텐사이트계 스테인레스 강이었으며, 볼:분말의 무게비는 40:1, 유성형 용기의 회전 속도는 300 r.p.m., 볼밀링 시간은 60시간이었다. 합성된 탄소나노튜브는  $Mg_2Ni$ 와의 복합화에 앞서 다음과 같은 네 가지의 방법으로 단편화 및 튜브 선단부(tip)의 개방화를 시도하였다. 즉, (1)-저에너지 수평형 볼밀에서 에탄올을 이용한 2시간의 습식 볼밀링을 행하였다. 볼:분말의 비는 10:1, 에탄올의 양은 탄소나노튜브 분말이 젖을 정도의 양인 부피비(에탄올:분말의 겉보기 부피)로 1:1이었다. (2)-  $H_2SO_4$ 과  $HNO_3$ 의 3:1(부피비) 혼합용액 내에 탄소나노튜브 분말을 넣어 333 K, 24 시간 초음파 산쇄(酸碎)를 행하였다. (3)-탄소나노튜브 분말을 673 K, 대기 중에서 24 시간 열처리(열분해) 하여 나노튜브의 단편화를 시도하였다. (4)-(2)번과 동일한 방법으로 산쇄한 후 (3)번과 같은 열처리를 하였다. 이상과 같이 합성하고 단편화 시킨 탄소나노튜브는 무게비로 10%를 고에너지 볼밀링으로 합성한  $Mg_2Ni$ 분말과 혼합하였고, 이를 다시 약한 볼밀링을 통해 최종적으로 CNT/ $Mg_2Ni$  복합분말을 합성하였다. 이때의 복합화 볼밀링은 저에너지의 수평밀을 사용해 1시간 행하였으며, 볼:분말의 무게비는 4:1이었다. 표 1에는 이상과 같이 합성한 복합분말의 실험조건을 요약하였다. 표에서 C1~C4는 위의 (1)~(4) 번 방법으로 단편화한 탄소나노튜브를 사용한 시편이며, C5는 단편화 과정 없이 합성된 나노튜브를 직접  $Mg_2Ni$ 분말과 복합화한 시편이다.

합성된 분말의 상분석은 X-선회절(Rigaku D/Max-2000)을 통해 행하였으며, 미세조직 및 결정 구조는 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission-SEM; JSM-6300F) 및 투과전자현미경(JEM-2010)으로 조사하였다.

수소저장 특성은 Sievert 형의 수소저장 장치를 이용한 분석과 전기화학적 충방전 시험을 통한 분석의 두 가지를 병행하였다. 전자의 경우, 복합분말이 장입된 반응기를 먼저 진공 시킨 후 423~573K의 원하는 온도로 승온 후 수소기체를 흘려 시간에 따른 수소압의 변화를 측정하였다. 압력-조성 등온곡선은 자동화 장치를 이용하여  $\sim 1 \times 10^{-5}$  MPa/s의 수소압이 변화하는 시간 간격마다 유입되도록 하여 측정 하였다. 충방전 실험에 사용한 부극은 복합분말을 Ni와

1:3의 무게비로 혼합한 후 Ni mesh로 덮은 후 40 MPa의 압력으로 1분간 가압 성형하여 준비하였다. 정극은 Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH 분말을 사용하여 부극과 같은 방법으로 준비하였고, 표준전극으로는 Hg/HgO를 사용하였다. 충전 실험은 303 K에서 행하였으며, 6M KOH 수용액을 전해액으로 사용하였다. 전극의 충전 실험은 100 mAg<sup>-1</sup>로 6시간 동안 먼저 충전한 후, 100 mAg<sup>-1</sup>로 참조전극과 -0.55 V(vs. Hg/HgO)의 조건으로 방전하였다. 이때 매 충전완료 시마다 회로는 10분간 열어두었다.

### 3. 결 과

본 연구 복합재의 지지금속인 Mg<sub>2</sub>Ni는 Mg의 높은 반응성과 Ni과의 비중 및 융점의 차이로 인해 통상적인 용해법으로는 제조하기가 매우 힘들다. 따라서 본 연구에서는 Mg-Ni 혼합분말을 고에너지 볼 밀링 하여 Mg<sub>2</sub>Ni 분말을 합성하였다. 그림 1은 지지금속으로 사용하기 위해 준비한 Mg-Ni(2:1) 혼합분말의 볼 밀링 전후의 X선 회절 결과이다. 회절선에서 보는 바와 같이 60시간 볼 밀링 후에는 원료분말인 Mg 및 Ni의 순 금속 회절선이 대부분 사라지고 Mg<sub>2</sub>Ni상이 새로이 형성됨을 알 수 있다. 그러나 작은 강도 이지만 Ni회절선도 잔존하였다. Mg<sub>2</sub>Ni상의 넓게 퍼진 회절선은 볼 밀링에 의해 결정립이 극미세화 되었음을 보여주고 있다. 밀링 후 분말은 다소

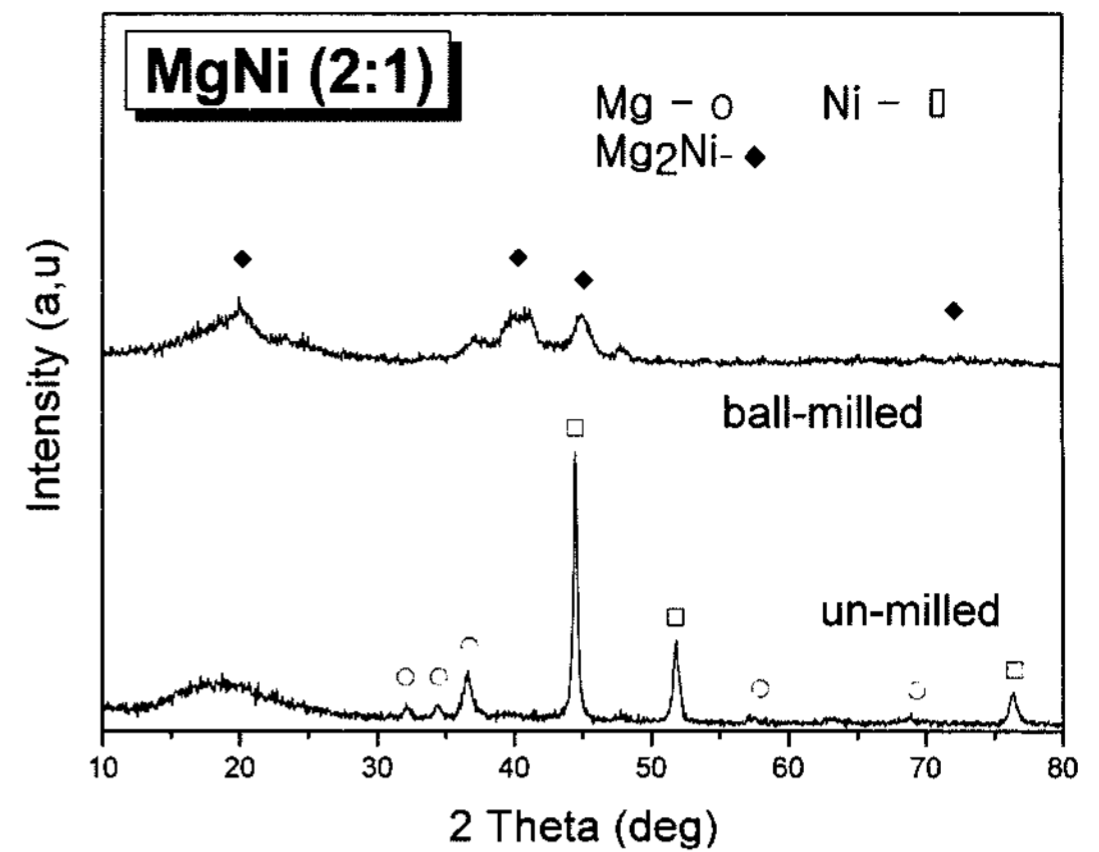


Fig. 1. Change in the X-ray diffraction patterns of Mg+Ni (2:1) powder mixture before and after planetary ball milling for 60 h.

구형인 등축 형상이었으며 입자크기는 20 μm 내외였다. 한편, 복합재의 또 다른 성분인 CVD법으로 합성한 탄소나노튜브(CNT)의 고분해능 주사전자현미경 및 투과전자현미경 형상이 그림 2(a)에 예시되어 있다. 사진에서와 보는 바와 같이 사용한 CNT의 외경은 약 15~25 nm 이었으며, 길이는 수 백 μm에서 수 mm로 다소 변화가 있으나 매우 긴 편이었다. 투과전자현미경으로 관찰 결과 튜브는 다중벽(multi-wall) 구조를 가지고 있었으며, 중앙 홀(hole)의 직경은 대략 5~8 nm 정도였다. 이러한 CNT를

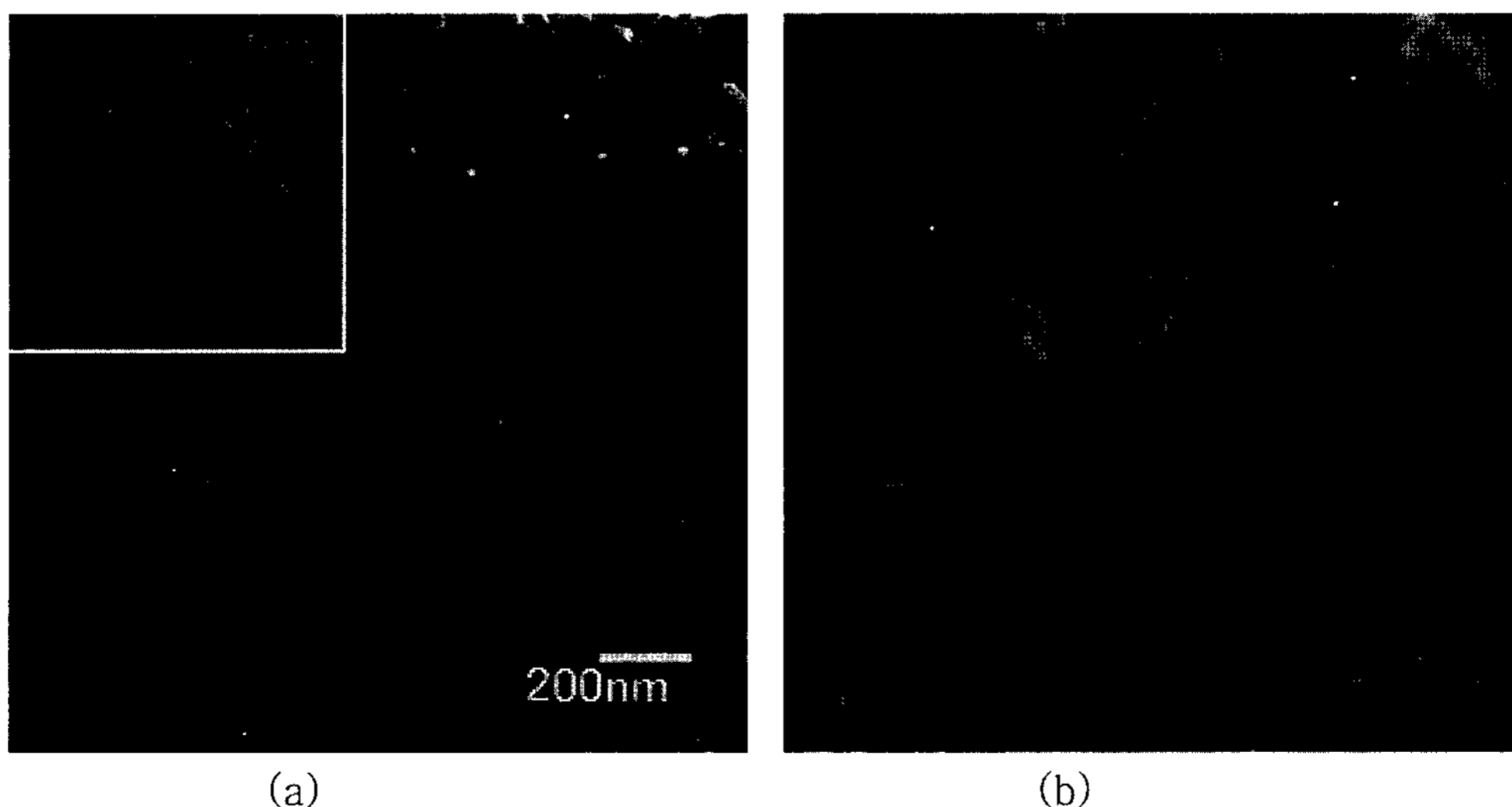


Fig. 2. FE-SEM morphologies of (a)-the starting CNT (inlet: TEM micrograph), and (b)-the CNT/Mg<sub>2</sub>Ni composite powders prepared by a light ball milling of powder mixture.

**Table 1. Conditions for the preparation of CNT/Mg<sub>2</sub>Ni composite powders**

Specimen	Method for the shortening of CNTs	Method for the synthesis of composite
C1	Horizontal ball-milling in a wet state using ethanol for 2 h. Ball: powder (CNT)=10:1, Ethanol: powder)=1:1 (vol %)	CNT (10 wt%)/Mg <sub>2</sub> Ni composite powders prepared by a light balling of powder mixture of CNT and Mg <sub>2</sub> Ni using a horizontal ball milling for 1 h.
C2	Ultrasonic acid treatment in a solution of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> (3:1), 60°C, 24h	
C3	Heat treatment at 400°C, in air, 24 h	
C4	Ultrasonic acid treatment in a mixed solution of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> (3:1), 60°C, 24h, followed by a subsequent heat treatment at 400°C in air for 24 h	
C5	As-synthesized CNT (without shortening procedures)	

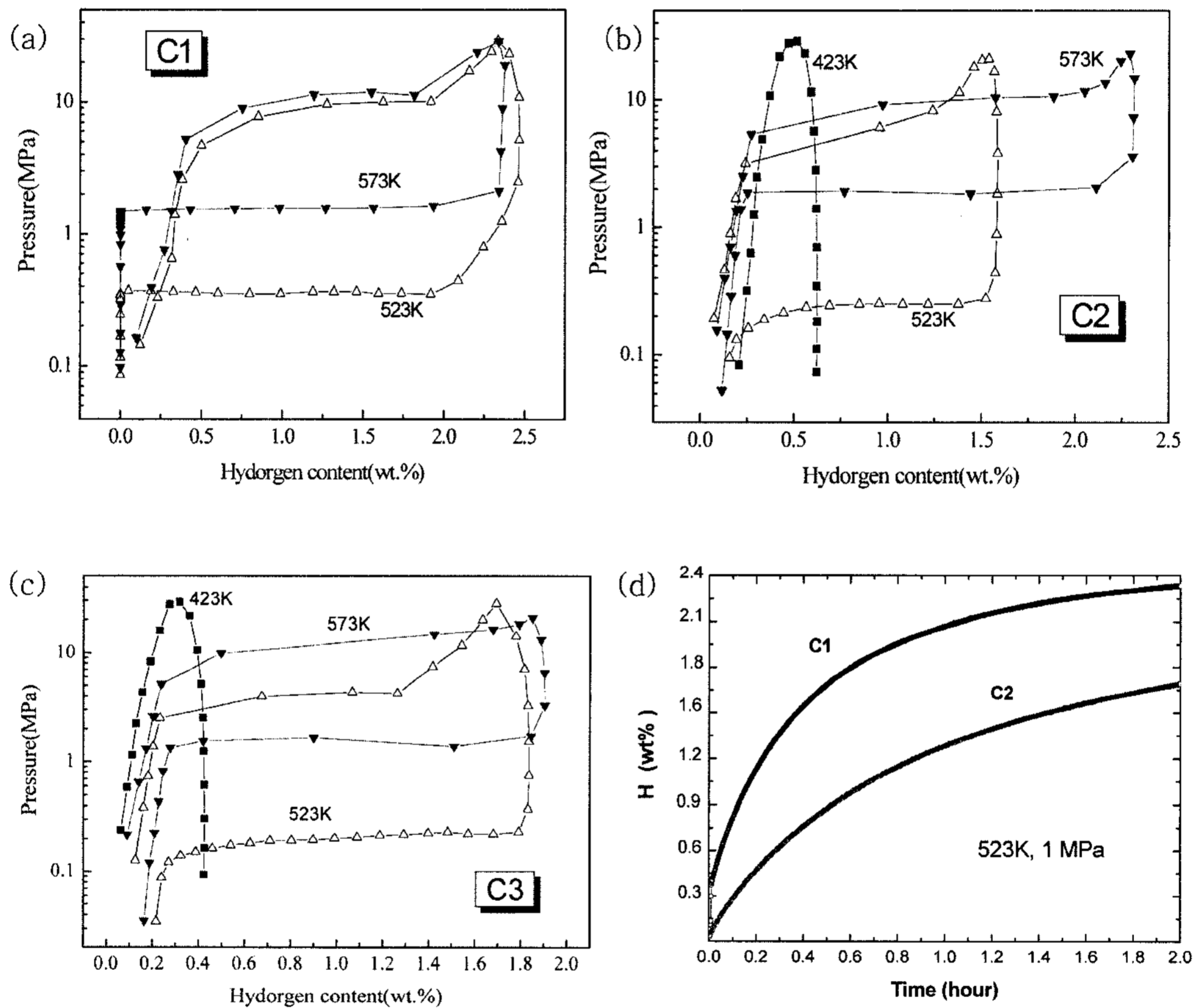
**Fig. 3. Pressure-hydrogen concentration isotherms for the specimens C1~C3 (a ~c) and, the rate of hydrogen absorption at 523K for the specimen C1 and C2.**

표 1에서와 기술한 바 같은 단편화 공정을 거친 후, 다시 Mg<sub>2</sub>Ni와 약한 볼밀링을 통해 얻은 최종 CNT/Mg<sub>2</sub>Ni 복합분말의 형상이 그림 2(b)에 예시되어 있다. 사진은 C1 복합분말의 형상으로, Mg<sub>2</sub>Ni 기지분말 사이에 단편화된 CNT가 비교적 균일하게 분산되어있는 것을 알 수 있다. 고분해능 주사전자현미경 상으로는 나머지 시편들도 유사한 모습을 보여주었다.

그림 3에는 423, 523, 573K에서 측정된 각 시편의 수소저장 특성이 압력-조성 등온곡선으로 나타내어져 있다. 먼저 에탄올 습식 밀링으로 단편화한 CNT를 사용한 C1 시편의 경우(그림 3a), 523K 및 573K에서 각기 1.9 및 2.4 wt%의 수소를 가역적으로 흡장 하였다. 특히 양 온도에서 안정적 곡선을 이루며 수평인 점으로 미루어 수소의 흡장-탈착이 상당 부분 가역적으로 이루어 짐을 알 수 있다. 한편,

압력-조성 등온곡선의 이력현상은 523K에서 573K으로 온도가 증가함에 따라 크게 감소하였으며, 이것은 다른 시편에서도 마찬가지였다. 초음파 산쇄로 CNT를 단편화한 C2 시편의 경우(그림 3b), 이력현상이 C1에 비해 더욱 현저히 나타났다. 압력-조성 등온곡선의 큰 이력현상은 수소화 반응 속도와 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 실제로 그림 3d의 523 K, 1 MPa 압력에서의 수소 흡장속도를 비교해 보면 이력폭이 큰 C1에 비해 폭이 작은 C2가 훨씬 빠르게 나타났다. 한편, 523 K 등온곡선의 기울기를 비교해 보면(그림 3 a,b), C2 시편이 C1에 비하여 다소 큰 것을 알 수 있다. 압력-조성 등온곡선 상의 기울기는 수소가 비평형 결정구조나 결합부 위치에 흡장 되는 것과 관련이 있는 것으로 알려져 있다 [20]. 즉, 523K에서는 습식 밀링한 경우에 비해 초음파 산쇄한 CNT에서는 결정결함 및 비평형점에 보다 많은 수소가 흡장 되는 것으로 보인다. 그러나 온도를 573K로 증가 시키면 C1, C2 모두에서 안정적으로 수평적 곡선을 보여주고 있다. 보다 낮은 온도인 423K이하에서는 C2, C3시편의 곡선에 볼 수 있듯이 수소가 가역적으로 흡장 되지 않았다(그림 3b,c). 673 K에서 열처리한 CNT를 사용한 C3의 경우(그림 3c), C2 보다 곡선의 기울기는 안정적이었으나 수소 흡장량이 1.8 wt% 정도로 작았다.

그림 4에는 C1~C5 시편의 573 K에서의 압력-조성 등온곡선이 비교되어있다. 그림에서 보는 바와 같이 이 온도에서는 모든 시편에서 곡선의 기울기가 안정되어 있고 비슷한 이력곡선을 보여주고 있어, 수

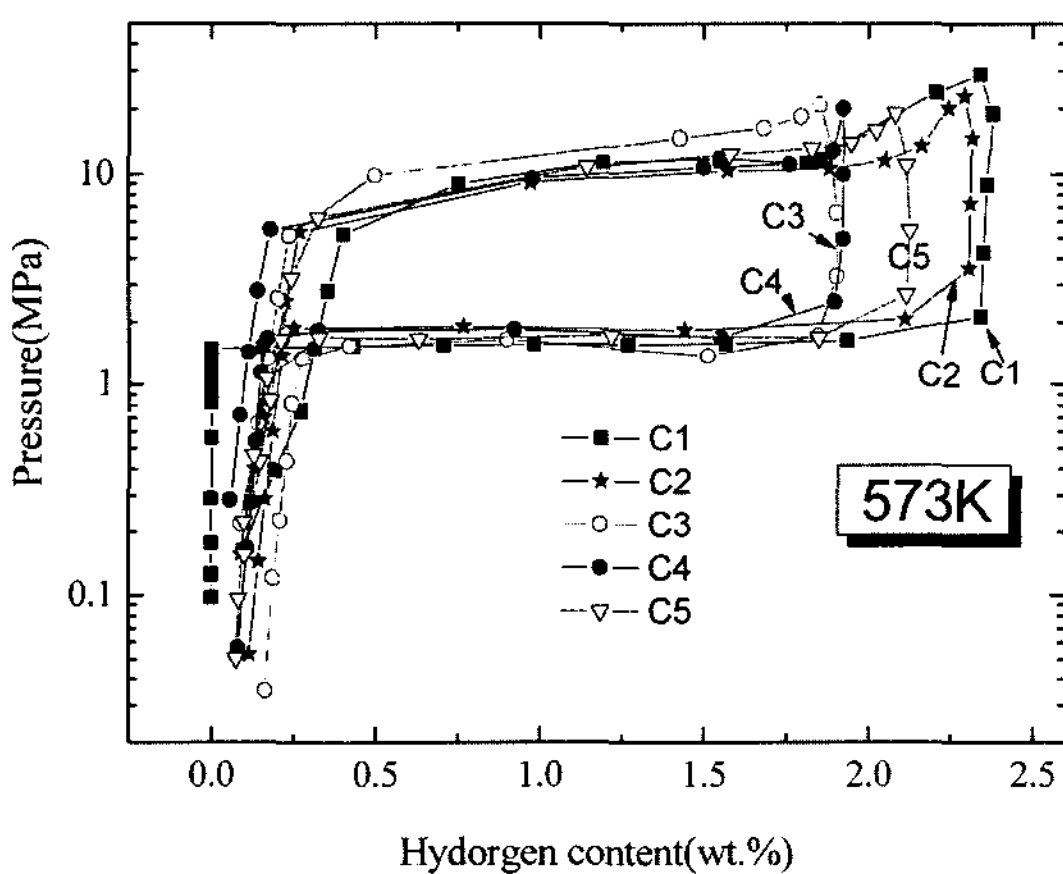


Fig. 4. Comparison of the pressure-hydrogen concentration isotherms for the specimens C1~C5.

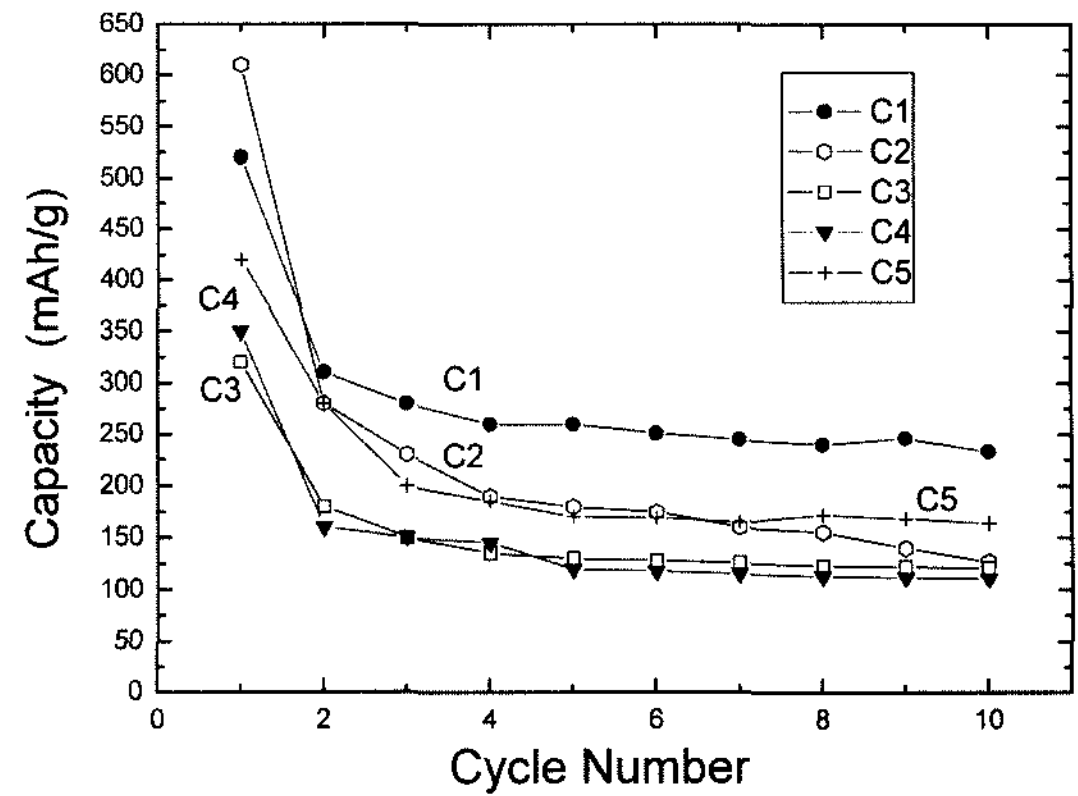


Fig. 5. Variation of discharge capacity for CNT/Mg<sub>2</sub>Ni composite electrodes as a function of cycle number at 30°C.

소가 가역적으로 흡장-탈착 되고 있음을 보여주고 있다. 그러나 가역적 수소 흡장량은 C1과 C2가 ~2.5 wt%로 가장 높았으며, 673 K에서 열처리 과정을 거친 CNT를 사용한 C3 및 C4에서는 ~1.8 wt%로 낮았다. 단편화 처리를 하지 않고 합성된 상태의 긴 CNT를 직접 불밀링 하여 복합화한 C5는 양자의 중간 정도 값을 보여주었다.

이러한 수소 흡장량의 차이는 CNT/Mg<sub>2</sub>Ni 복합분말을 Ni-MH 2차 전지의 부극으로 사용하여 충방전 실험을 통해 얻은 전기화학적 수소 측정값에서도 유사한 경향을 얻었다. 그림 5에서 보는 바와 같이 10 사이클 후의 가역 방전 용량은 습식 밀링한 CNT를 사용한 C1에서 245 mAh/g으로 가장 높았고, 전처리를 하지 않은 C5가 192 mAh/g, 열처리 과정을 거친 C3와 C4에서 ~150 mAh/g 순으로 낮았다. 다만, 수소기체 흡장 등온곡선에서 C1과 함께 가장 높은 수소저장 값을 보여주었던 초음파 산쇄처리한 C2의 경우 최초 방전 용량은 630 mAh/g으로 가장 높았으나, 두 번째 사이클 이후 급격히 용량이 감소하여 10회 후에는 C3, C4와 비슷한 값을 보여주었다. 그림 6에는 가장 높은 가역방전 용량을 가진 C1과 낮은 값의 C2 두 시편의 첫 방전 사이클의 방전 곡선을 예시하였다. 방전용량에는 차이가 있었으나 두 시편 모두 곡선의 형태는 매우 유사하였다. 곡선의 0.8V 부근 고평부(高平部; plateau)는 Mg<sub>2</sub>Ni의 전극특성에 대한 타 연구결과로 미루어 볼 때 [21] 복합재 중의 Mg<sub>2</sub>Ni의 수소반응에 의한 것으로 여겨진다.

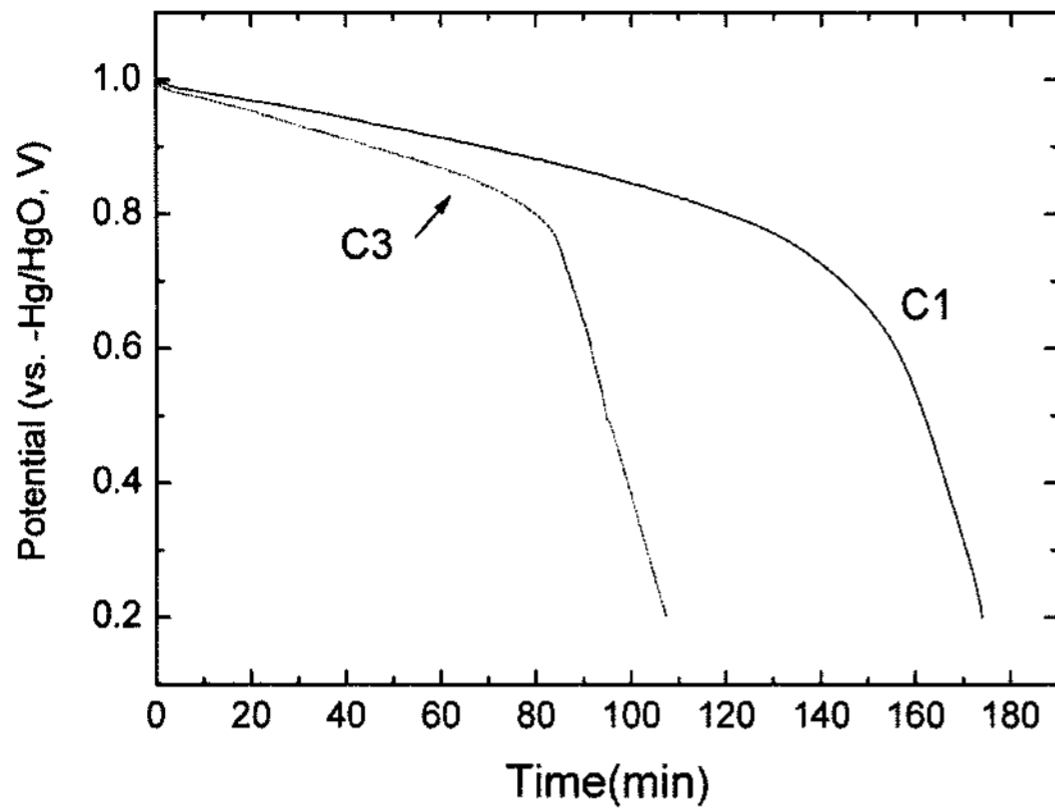


Fig. 6. First cycle discharge profiles of CNT/Mg<sub>2</sub>Ni composite electrodes for the specimen C1 and C2 at 30°C.

#### 4. 고 찰

CNT의 수소저장 메커니즘에 관한 모델링이나 시뮬레이션 이론치들은[14,15] 고압과 저온에서는 상당량(예: 10 MPa, 77K에서 10 wt% 내외)의 수소저장이 가능하지만, 상온 부근에서의 저장기구나 이론 용량에 대해서는 아직도 논란이 계속되고 있다. 그러나 어떤 경우 이전 CNT 구조상의 중앙 원통형 나노 홀은 수소저장에 가장 중요한 부분으로 여겨지고 있다. 그 외에 홀 보다는 덜 중요하나 튜브의 외벽도 높은 표면적과 결합에너지의 관점에서 볼 때 간과 할 수 없는 중요한 흡착위치로 해석하고 있고, 다중벽 튜브의 경우 추가로 그래펜 층(graphene

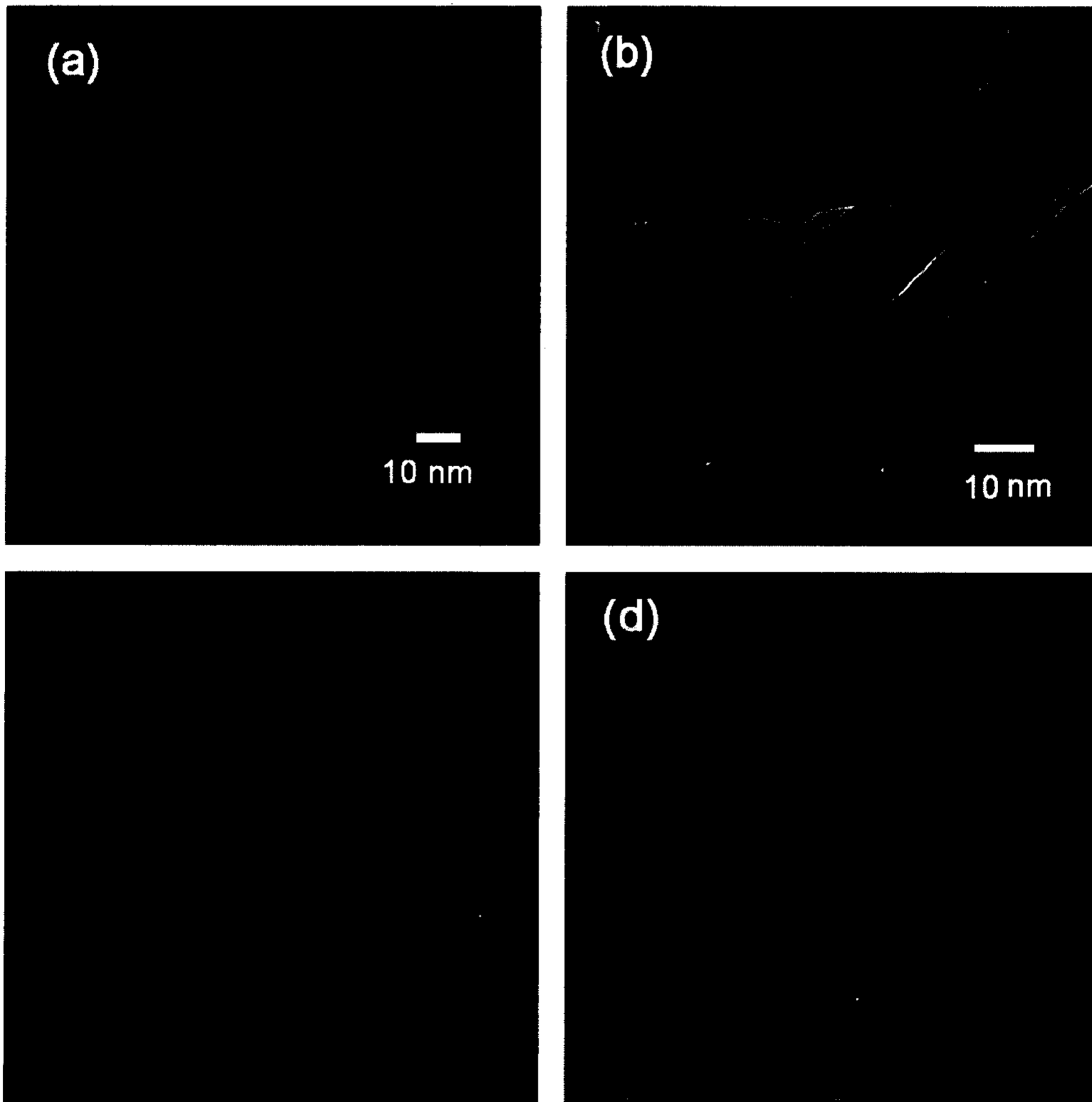


Fig. 7. TEM morphologies of starting CNTs used for the specimen C1~C4 : (a) wet-milled (C1), (b) ultrasonic acid treated (C2), (c) thermally treated (C3), and (d) acid and thermally treated CNTs (C4), respectively.

layer)의 층간 간극도 영향을 미칠 것으로 보고 있다. 이런 점을 확인하기 위해 본 연구에서는 CNT의 단편화를 통해 분말의 단면적을 증가시킴과 동시에, 특히 튜브 선단부를 개봉하여 수소 저장능이 향상되는지를 조사하였다. 그 결과 그림 4의 수소기체 흡장값과 그림 5의 전기화학적 측정치로 미루어 CNT의 전처리 방법이 매우 중요한 역할을 함을 알 수 있었다. 즉, 복합재 중의 CNT의 단편화와 선단부 개봉을 위해 사용한 전처리 방법이 얼마나 효과적인가에 따라 수소 흡장치에 분명한 차이를 보여주었다.

먼저, 가역적 수소 흡장은 에탄올 습식 밀링을 행한 C1에서 가장 높은 값을 보여주었다(그림 4, 5). 이것은 습식 밀링이 CNT의 단편화 및 개봉화에 사용한 다른 전처리 방법과 비교하여 가장 효과적이었기 때문으로 생각된다. 합성된 상태의 원료 CNT(그림 2a)와 습식 밀링 후의 CNT의 투과전자현미경 조직은 이 점을 보다 분명히 보여주고 있다(그림 7a) 사진에서와 같이 끊어진 튜브와 선단부가 열려있는 모습을 관찰할 수 있으며, 이것이 습식 밀링에 의해 이루어졌다는 사실은 튜브 내부에 전조한 후에도 일부 잔존해 유입되어있는 액상의 존재로도 확인할 수 있다. 한편, 사진의 우상부에는 볼밀링에 의해 CNT가 일부 납작하게 된 부분이 관찰된다. CNT의 전식 밀링에서는 이와 같은 눌린 조직이 쉽게 그래파이트나 탄소 나노양파(nano-onion)조직, 또는 비정질상으로 붕괴되는 문제점이 있다[22]. 이것은 밀링 볼에 의한 약한 압축력에도 CNT 외벽간, 그리고 튜브내벽의 압착으로 반 데르발스의 약한 결합이 이루어져 쉽게 층상 그래파이트 조직으로 변환되기 때문이다. 반면, 습식 밀링에서는 액상의 밀링용제가 CNT 표면에 이미 흡착되어 있기 때문에 튜브 간 응집이나 밀링 시 탄소층 간의 압착에 의한 그래파이트화를 지연하고, 그 결과 단편화 및 개봉화를 촉진하는 것으로 생각된다.

한편, 초음파 산쇄를 행한 C2시편도 수소 흡장값이 습식 밀링을 한 C1과 유사한 높은 값을 보여주었다(그림 4). 그러나 초음파 산쇄는 CNT의 단편화에 유용한 방법의 하나로 보고되고는 있으나, 튜브 조직의 붕괴 등의 문제점이 있다[23]. 그림 7b의 투과 전자현미경 조직에서도 이 점을 확인할 수 있어, 끊어지고 열린 CNT 조직과 함께 거친 표면과 전조 후에도 남은 이물질들이 튜브 안 밖에서 관찰되고 있다. 그 결과 많은 양의 수소가 비평형점이나 결합

부에 흡착되어 용량은 높으나, 그림 4의 압력-조성 등은 곡선에서 볼 수 있듯이 C1에 비해 큰 이력과 함께 곡선의 기울기가 보다 큰 값을 보여주고 있다. 상대적으로 높은 기울기는 특히 523K 곡선에서 분명하게 보이며, 이는 초음파 산쇄에 의해 생성된 거친 표면과 많은 수의 결정결함부가 있음을 말해주고 있다.

반면, 673 K에서 열처리했거나, 혹은 초음파 산쇄와 열처리를 병행해 CNT단편화를 시도했던 C3, C4 시편의 수소기체 흡장치나 전기화학적 흡장치는 모두 낮은 값을 보여주었다(그림 4, 5). 이것은 대기 중 열처리가 CNT를 열분해에 의해 단편화하기에는 미흡했던 원인도 있으나, 더욱 중요한 것은 이미 개봉된 튜브도 닫게 하기 때문으로 생각된다. 그림 7c의 투과전자현미경 조직에서 보듯이 673 K에서 열처리한 CNT는 거의 단편화되지 않았으며, 튜브 선단부도 둥근 모습의 닫힌 구조를 보여주고 있다. 또한 초음파 산쇄 처리 후 같은 열처리를 행한 경우도(그림 7d), 튜브의 선단부가 닫혀있는 모습을 볼 수 있다. 이 경우 초음파 산쇄 후 남아 있던 이물질이 튜브 내 갇혀 있는 것으로 미루어, 산쇄에 의해 열렸던 구조가 후속 열처리로 다시 닫히게 되었음을 알 수 있다. 열린 CNT가 다시 닫히는 현상에 대한 문헌 보고는 찾을 수 없었으나, 선단이 날카로운 열린 튜브에 비해 닫힌 구조가 보다 높은 과잉의 표면 에너지를 가지므로 열처리와 같은 활성화 과정에 의해 닫힐 가능성이 있다. 그러나 본 실험에서의 열처리와 같이 높지 않은 온도에서 탄소가 확산 및 증착에 의해 다시 닫힌 구조로 변한다는 것도 용이치 않을 것으로 생각되어, 이 부분은 향후 더 확인이 필요하다. 한편, 단편화 전처리 공정을 전혀 거치지 않은 C5 시편의 수소저장 특성이 C3, C4 보다 다소 높았던 점은  $Mg_2Ni$ 와의 복합화를 위해 행했던 약한 전식 밀링 중에 CNT가 일부 단편화 혹은 개봉된 것이 아닌가 여겨진다.

마지막으로 CNT 이외에 복합재의 또 다른 구성 성분인  $Mg_2Ni$ 의 역할이다.  $Mg_2Ni$ 의 이론 수소저장량은 3.6%에 이르지만, 본 연구의 결과는 CNT와의 복합재에서 ~2.5 wt%에 머물렀다. 이것은  $Mg_2Ni$ 의 수소 저장능이 여러 원인에 의해 제대로 발현하지 못한 경우로 생각된다. 일반적으로 Mg계 합금은 표면의 안정 산화물이 수소저장 특성을 떨어뜨리는 주요 원인 중의 하나로 알려져 있으며, 이를 개선하기

위해 강한 Mg-O 결합을 완화시키는 미량의 Pt 첨가 등 별도의 표면 활성 방안이나 공정이 필요하다. 본 연구는 초기 상태가 각기 다른 CNT와의 복합화 효과를 보기 위한 것이 주요 목적이었기 때문에 Mg<sub>2</sub>Ni의 수소 저장능을 향상 시키기 위한 별도의 최적화 처리를 행하지 않았다. 전기화학적 방전 특성으로 측정된 Mg<sub>2</sub>Ni만의 용량은 110 mAh/g으로 CNT/Mg<sub>2</sub>Ni 복합재에 비해 낮았다. 따라서 CNT/Mg<sub>2</sub>Ni의 수소저장 특성 향상을 위해서는 CNT 뿐만 아니라 Mg<sub>2</sub>Ni의 개질도 병행되어야 할 것이다. 아울러, 동일한 Mg<sub>2</sub>Ni기지를 사용하였음에도 초기 CNT의 열린 구조 상태에 따라 물리적 흡착량이 향상될 수 있음은 본 연구에서 확인하였지만, Li, K 도핑 등과 같은 화학적 흡착(chemisorption) 방안도 함께 병행하여 CNT의 수소저장능을 추가적으로 향상할 필요가 있다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 새로운 수소저장재료로 부각되고 있는 탄소나노튜브와 마그네슘 합금인 Mg<sub>2</sub>Ni의 두 재료를 복합화하여 수소저장 특성을 조사하였다. 특히 네 종류의 각기 다른 탄소나노튜브 단편화 전처리 공정이 최종 CNT/Mg<sub>2</sub>Ni 복합재의 수소저장 특성에 미치는 영향을 비교 조사하였다. 그 결과, 원료 재료로 열린 구조의 탄소나노튜브 사용함으로써 CNT/Mg<sub>2</sub>Ni 복합재의 수소저장 특성을 개선시킬 수 있었다. 전처리 공정 중 열분해 방법은 튜브 선단부를 닫게 함으로서 수소저장 특성을 저하시켰다. 초음파 산쇄 방법은 튜브의 단편화는 잘 이루어져 높은 초기 수소 흡착치를 보였으나 결합부의 과다로 수소저장 특성이 싸이클에 따라 크게 감소 하였다. 반면, 에탄올을 사용한 습식 볼밀링은 튜브의 단편화와 선단부 개방이 효과적으로 이루어져 수소저장 특성이 가장 우수하였다.

## 감사의 글

이 논문은 2006 안동대학교 특성화 추진사업에 의하여 지원되었으며, 지원에 감사 드립니다.

## 참고문헌

[1] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhow-

- mik, R. Sen, M. E. Itkis and R. C. Haddon: *Acc. Chemical Research*, **35** (2002) 12.
- [2] P. M. Ajayan and O. Z. Zhou: *Carbon Nanotubes*, **80** (2001) 391.
- [3] M. Damnjanovic, I. Milosevic, T. Vukovic and R. Sredanovic: *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 2728.
- [4] J.-P. Salvetat-Delmotte and A. Rubio: *Carbon*, **40** (2002) 1729.
- [5] C. Zhou, K. Jing, E. Yenilmez and H. Dai: *Science*, **290** (2000) 1552.
- [6] H. W. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni and C. Dekker: *Science*, **293** (2001) 76.
- [7] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi and C. Dekker: *Science*, **294** (2001) 1317.
- [8] G. L. Che, B. B. Lakshmi, C. R., Martin and F. R. Fisher: *Langmuir*, **15** (1999) 750.
- [9] A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker and N. M. Rodriguez: *J. Phys. Chem. B*, **122** (1998) 4253.
- [10] J. F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, Ch. Laurent and J. B. Nagy: *Chem. Phys. Lett.*, **317** (2000) 83.
- [11] J. M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli and L. O. Nilsson: *Solid-State Electron.*, **45** (2001) 893.
- [12] F. Liu, X. Zhang, J. Cheng, J. Tu, F. Kong, W. Huang and C. Chen: *Carbon*, **41** (2003) 2527.
- [13] A. Zuttel, P. Sudan, P. Mauron, T. Kiyobayashi, C. Emmenegger and L. Schlapbach: *Int. J. of Hydrogen Energy*, **27** (2002) 203.
- [14] A.C. Dillon, K. E. H. Gilbet, P. A. Parilla, J. L. Alleman, G. L. Hornyak, K. M. Jones and M. J. Heben: *CO* **80401** (2002) 3393.
- [15] M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, A. Quintel, V. Skakalova, Y. M. Choi, U. Dettlaff-Weglikowska and S. Roth and J. Fink: *J. of Alloys and Compounds*, **330** (2002) 654.
- [16] J. J. Reiley and R. H. Wiswall: *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 2220.
- [17] G. Friedlmeier: *Fortschr. Ber. VDI*, **5** (1997) 1.
- [18] C. Iwakura, R. Shinya, K. Miyanojara, S. Nohara and H. Inoue: *Electrochem. Acta*, **46**(2001) 2781.
- [19] H. Inoue, T. Ueda, S. Nohara, N. Fujita and C. Iwakura: *J. Electrochem., Acta*, **43** (1998) 2215.
- [20] Z. S. Wonsky: *Int. Mater. Rev.*, **46** (2001) 1.
- [21] X. Xiao, X. Wang, L. Gao, L. Wang and C. Chen: *J. Of Alloys & Compounds*, **413** (2006) 312.
- [22] X. H. Chen, H. S. Yang, G. T. Wu, M. Wang, F. M. Deng, X. B. Zhang and W. Z. Li: *J. of Crystal Growth*, **218** (2000) 57.
- [23] Y. Wang, J. Wu and F. Wei: *Carbon*, **41** (2003) 2939.