

Pt 및 Pd 2금속 나노촉매를 증착한 탄소나노튜브의 수소저장특성 연구

황상운 · 소창수* · Mehraj-ud-din Naik · 남기석†

전북대학교 반도체·화학공학, *전북대학교 수소연료전지 특성화대학원
(2009년 7월 7일 접수, 2009년 7월 20일 수정, 2009년 7월 20일 채택)

Hydrogen storage of multiwall carbon nanotube decorated with bimetallic Pt-Pd nano catalysts using thermal vapor deposition

Sang Woon Hwang, Chang Su So*, Mehraj-ud-din Naik, Kee Suk Nahm†

School of Chemical Engineering, Chonbuk National University

*Department of Hydrogen and Fuel Cells Engineering, Specialized Graduate School, Chonbuk National University

(Received 7 July 2009, Revised 20 July 2009, Accepted 20 July 2009)

요 약

본 연구에서는 열화학증착법을 이용하여Pt 및 Pd 전이금속 촉매를 각각 5nm, 3nm로 탄소나노튜브에 증착하여 수소저장특성을 연구하였다. 제작한 시료를 수소분위기에서 200°C의 조건에서 1시간동안 열처리한 후 25°C, 33~34atm의 조건에서 수소저장량을 측정하였다. 이 조건에서 수소저장량은 3.2wt%로 나타났고 동일 조건에서 반복 수행결과 수소저장과 탈착을 반복하여도 3.1wt%의 저장량을 보여 수소저장량의 변화가 거의 없음을 관찰하였다. 그러나 4번째 저장cycle이후에는 수소저장량이 1.5wt%로 급격히 감소하였다. 이는 증착된 전이금속촉매의 조대화로 인해 저장량이 감소함을 확인하였다. 실험결과를 근거로 Pt 및 Pd 2금속을 증착한 탄소나노튜브의 수소저장메커니즘을 제시하였다.

주요어 : 수소저장, 나노금속촉매, 탄소나노튜브

Abstract — In present work, we study the hydrogen storage of MWNT decorated with bimetallic Pt and Pd nanosize catalysts by Thermal Vapor Deposition [TVD]. The size of Pt and Pd particles is controlled as 5nm, 3nm, respectively by TVD. Before hydrogen storage measurement, the sample was heated for 1hr at 200°C in H₂ atmosphere. The Hydrogen storage of the sample was performed at room temperature and 33~34atm. The hydrogen storage of this composite showed 3.2wt% at 298K and 34atm, for three times. At 4th cycle, hydrogen storage is decreased to 1.5wt%, owing to the aggregation of bimetallic Pt and Pd nano particles.

Key words : Hydrogen storage, Pt, Pd, catalyst

1. 서 론

화석연료의 사용증가로 인한 환경오염의 심화와 부족

한 자원을 확보하기 위한 세계 각국의 경쟁으로 유가가 급증하고, 유가의 급증으로 인한 경기침체가 장기화 되면서 현재 전세계는 앞으로 풀어가야 할 과제가 산재해 있다. 이러한 문제의 해결을 위해서는 풍부하면서도 생산단가가 저렴하고, 환경오염물질의 방출이 없는 새로운 에너지자원의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다. 새로운 에너지원으로 수소에 대한 관심이 오래 전부터 지속되어왔다. 수소사회의 전환을 위해 다양한 연구가 지속되고 있으며, 현재 연료전지를 이용한 차량 및 가정

†To whom correspondence should be addressed
School of Chemical Engineering, Chonbuk National University
664-14, 1-Ga Duckjin-Dong, Duckjin-Gu Jeonju 561-756,
Republic of Korea
E-mail : nahmks@chonbuk.ac.kr

용 연료전지 등의 개발과 효율향상에 대한 연구가 이루어지고 있고, 프로토타입의 장치들이 설치되어 실증되고 있다. 하지만 수소경제사회로의 전환을 위해 우선적으로 안전성 및 경제성, 효율적인 수소공급방안, 인프라 구축 등 해결되어야 할 문제들이 많이 산재해 있다. 이들 선행 과제를 해결하기 위한 연구가 장기간 수행되어왔으나 아직까지 크게 활용될 수 있는 방안들이 마련되지 못한 상황이다.⁽¹⁻⁴⁾ 이 중에서도 수소저장은 실용화를 위해 가장 먼저 해결되어야 할 기술이다. 수소저장방법에는 고압 기체 수소저장, 액체수소저장, 고체수소저장이 있으나 이중 안전성 및 효율성을 고려하였을 때 미국 DOE에서 제시한 7.5wt%의 최종목표를 달성할 수 있는 수소저장 방법으로는 고체수소저장방안이 대안으로 제시되고 있다.⁽⁵⁻⁹⁾

고체수소저장 방법에서는 탄소재료, MOF와 같은 다공성 물질을 이용한 물리흡착, 금속 수소화물, 금속 착수소화물 등 금속재료를 이용한 화학흡착에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이중 탄소나노튜브는 경량이면서도 자원이 풍부하고 안전하며 낮은 저장비용, 재활용이 가능하여 친환경물질로 연구되어왔다. 연구 초기에는 수소저장량의 측정오류로 탄소나노튜브를 이용한 수소저장기술에 대한 관심과 의구심이 동시에 일어났으나, 최근에 이러한 오류 및 측정방법 등의 문제점이 해결되었다.⁽¹⁰⁻¹¹⁾ 탄소나노튜브를 이용한 수소저장량 향상방안은 크게 세가지 형태로 연구되고 있다. 탄소나노튜브의 표면에 결합을 형성하거나 탄소나노튜브를 절단하여 비표면적을 증가시키기 위한 산처리 및 플라즈마 에칭 등을 사용하는 방법, 전이금속을 이용한 spillover 효과를 통해 저장량을 향상시키는 방법, 그리고 이 두 가지 방법을 결합하여 향상시키는 방안이다. Huang et. al은 KOH처리 후 Co 금속촉매를 도핑하여 3.06±0.11wt%의 수소저장결과를 발표하였고, Mu et. al은 플라즈마 에칭을 통해 1.0 ~ 1.4wt%, Pd를 도핑하여 4.0 ~ 4.5wt%의 결과를 발표하였다.⁽¹²⁻¹³⁾

본 연구팀에서는 새로운 방법으로 Pt-Pd 합금소스를 이용하여 열화학증착방법으로 탄소나노튜브의 표면에 Pt-Pd 합금 촉매를 증착하여 제작한 시료의 수소저장 특성에 관한 연구결과를 발표하였다.⁽¹⁴⁾ 그 결과 수소저장량은 2.4wt% 정도였으며, 촉매의 특성과 저장메커니즘을 확인한바 있다.

본 연구에서는 열화학증착법을 이용하여 합금이 아닌 Pt 및 Pd 두 가지 전이금속 촉매를 이용하여 2금속촉매로 탄소나노튜브의 표면에 증착하고 이들의 구조 및 수소저장특성을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 탄소나노튜브의 정제

실험에 사용한 탄소나노튜브는 JEO사에서 생산한 탄소나노튜브를 구입하여 사용하였다. Pt와 Pd 금속나노입자를 증착하기 전에 탄소나노튜브에 잔존하는 성장촉매 및 불순물의 제거를 위해 60%의 HNO₃를 사용하여 정제하였다. 1000ml의 비커에 200mL의 탄소나노튜브를 넣은 뒤 HNO₃를 채워 1000mL로 맞춘 후 초음파처리를 통해 1h 정도 분산시키고 이후 80°C의 온도를 유지시킨 상태로 24h동안 교반하였다. 교반후 탄소나노튜브를 여과로 회수하였으며 여과후 증류수로 pH 7이 될 때까지 지속적으로 세척하였다. 세척 후 수분의 제거를 위해 대기 중에서 건조하다가 120°C의 진공오븐에 넣고 완전히 건조시켰다. 보다 높은 순도의 탄소나노튜브를 제작하기 위해 진공로에 넣어 1000°C, H₂분위기에서 열처리를 수행하였다.

2-2. Pt-Pd 2금속촉매가 도핑된 탄소나노튜브의 제작

Pt와 Pd 금속을 탄소나노튜브의 표면에 증착하기 위해 열화학증착장치를 이용하였다. Pt와 Pd 금속소스는 iTASCO사의 evaporation source를 구매하여 사용하였다.

(Pt : 순도-99.95%, 규격1mmx1mmx3mm, Pd : 순도-99.95%, 규격-3mmx3mmx3mm)

먼저 정제된 탄소나노튜브 0.2g을 증착 홀더에 부착하고 Pt, Pd 금속소스를 각각 다른 텅스텐 보트에 넣었다. chamber내 진공도를 1x10⁻⁶torr까지 유지시킨 후 1~2 Å/s의 증착속도로 먼저 Pd를 3nm의 크기로 제어하여 증착하였고, 다시 chamber내 진공도를 1x10⁻⁶torr로 맞춘 후 Pt를 5nm의 크기로 증착하였다. 증착 후 시료의 급격한 산화를 방지하기 위해 chamber 내 온도가 상온으로 내려갈 때까지 1시간 정도 냉각을 시킨 후 시료를 수집하였다. 충분한 시료를 얻기 위해 이러한 합성공정을 수회 반복하여 시료를 얻었다.

2-3. 수소저장실험

수소저장량의 측정은 PCT 장치를 이용하여, (체적법 (volumetric method)으로 최대35atm, full scale ±0.05%의 오차범위를 갖는 압력변환기가 부착된 멀티미터(FLUKE 45)를 사용 RS-232 인터페이스를 PC에 연결 자동으로 압력을 측정하여 이를 환산) 측정하였다. 수소저장 실험은 상온의 조건에서 33~34atm의 압력으로 실험을 수행하였다. 실험 중 일정 온도를 유지하기 위해 시스템을 항온조에 모두 담근 상태로 실험을 수행하였다. 수소저장 실험 전 시료의 활성화를 위해 수소분위기로 1시간 20



Fig 1. Sievert's type 수소저장장치

0°C로 열처리한 후 장치내의 잔존가스를 충분히 배출하여준 후 실험을 수행하였다.

2-4. 특성분석

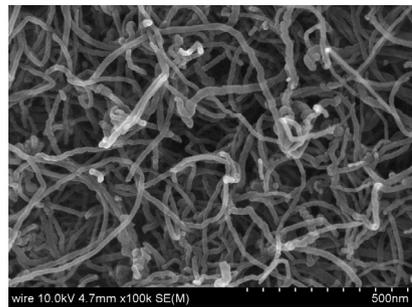
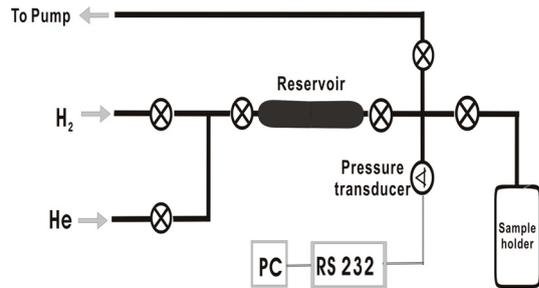
증착된 촉매금속의 형상 및 크기의 분석을 위해 FE-SEM (Hitachi, S-4700)과 TEM (JEOL JEM-2010)을 이용하여 분석하였고 수소저장실험 후 다시 시료를 수집하여 TEM분석을 통해 변화된 촉매의 형상 및 크기를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Pt, Pd 전이금속 촉매를 증착하기 전 a)정제 전과 b)정제한 후 측정된 탄소나노튜브의 FE-SEM사진이다. 정제전 탄소나노튜브의 길이는 대체적으로 2 μ m 이상의 긴 길이를 보이고 있으며 표면에 불순물들이 잔존해 있음을 볼 수 있다. a) 시료를 HNO₃를 이용하여 정제한 시료 b)의 상태를 살펴보면 탄소나노튜브의 길이가 상당부분 1 μ m정도로 크게 감소됨을 볼 수 있고 표면의 상태 또한 불순물들이 상당부분 제거되어 매끄러운 표면을 나타내고 있다. 특이한 점은 정제 전후 탄소나노튜브의 직경이 a)의 경우는 다양한 크기의 직경을 갖는 경향을 볼 수 있었으나 b)의 경우에는 거의 일정한 크기의 직경을 갖는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3은 Pt와 Pd 전이금속촉매를 증착한 탄소나노튜브의 형상을 보여준다. 금속입자들이 탄소나노튜브의 전반에 걸쳐 넓은 범위에서 균일한 입자들이 조밀하게 증착되어 있음을 알 수 있다. 금속 입자들은 대체로 일정한 크기로 일정간격으로 잘 증착 되어 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 열화학증착장치를 이용하여 Pt와 Pd 전이금속을 각각 5nm와 3nm로 증착한 탄소나노튜브의 TEM이미지이다. Pt, Pd 금속촉매가 탄소나노튜브에 잘 증착되어 있음을 볼 수있다. FE-SEM이미지의 경우 어떠한 처



a)



b)

Fig. 2. 실험에 사용한 탄소나노튜브의 a)정제 전과 b)정제 후의 FE-SEM 이미지

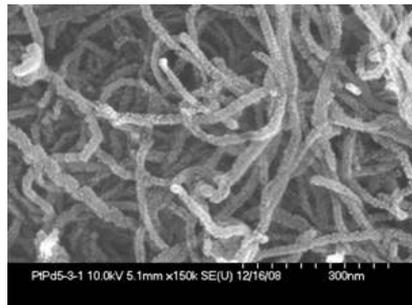


Fig. 3. 열화학증착법을 이용하여 Pt (5nm), Pd (3nm) 전이금속 촉매를 증착한 탄소나노튜브의 FE-SEM 이미지

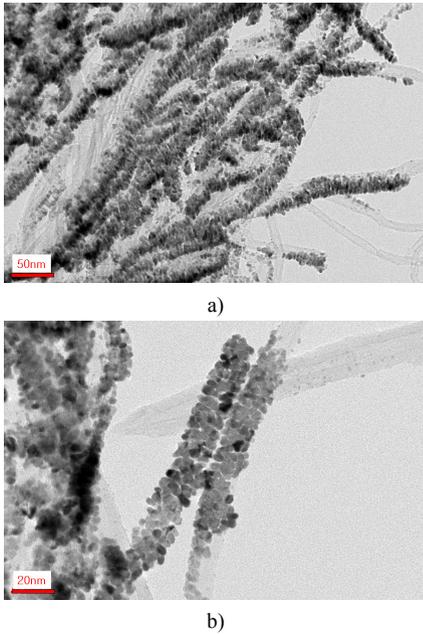


Fig. 4. 열화학증착법을 이용하여 Pt (5nm), Pd (3nm) 전이금속 촉매를 증착한 탄소나노튜브의 TEM 이미지

리 없이 측정하기 때문에 고르게 잘 분포된 것을 볼 수 있었으나 TEM의 경우에는 측정 전처리 과정에서 알코올을 이용해 초음파처리를 수행하여 분산시켜 측정하기 때문에 조금씩 떨어져 나간 형상도 나타난다. 금속촉매를 증착할 때 5nm와 3nm의 크기로 제어하였기 때문에 입자는 대부분 5~8nm의 크기를 갖는 것을 확인할 수 있다. 증착하는 방법의 특성상 일부 금속촉매들이 뭉쳐져 증착된 형상도 나타나나 대체적으로 결정입자의 구분이 명확하게 나타나고 균일한 크기로 고르게 잘 분포되어있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 Pt와 Pd 전이금속 촉매를 증착한 탄소나노튜브를 이용하여 상온, 33~34atm의 압력조건에서 수소저장량을 측정한 결과이다. 수소저장실험에 앞서 200℃의 온도에서 1시간 정도 열처리 후 장치 내 가스를 배출하는 전처리 과정을 수행한 후 저장량을 측정하였다. 그림에서 보는 것처럼 동일한 흡착반응성과 저장량에 있어서도 3wt%정도의 우수한 결과를 보이고 있음을 알 수 있다. 동일조건에서 3번의 반복 실험에서도 저장량의 증가 및 감소가 나타나지 않았고 반응성 또한 거의 동일함을 관찰할 수 있었다. Pt-Pd 합금소스를 이용하여 합금촉매를 증착한 시료의 경우는 수소저장 cycle이 증가함에 따라 입자의 크기가 작아져 수소저장량 및 반응성이 향상되는 모습이 나타났었으나⁽¹⁴⁾, 이 연구에서는 이러한 경향이 관찰되지 않았다. 이는 활성화 정도 및 입자의 크기

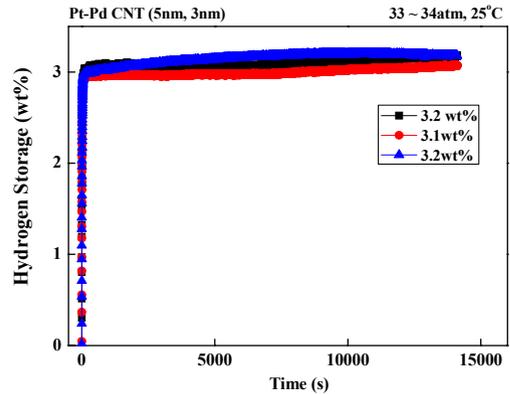


Fig. 5. 열화학증착법을 이용하여 Pt (5nm), Pd (3nm) 전이금속 촉매를 증착한 탄소나노튜브의 수소저장 곡선

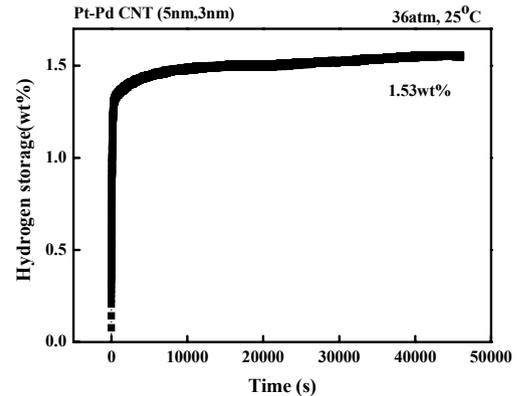


Fig. 6. 열화학증착법을 이용하여 Pt (5nm), Pd (3nm) 전이금속 촉매를 증착한 탄소나노튜브의 수소저장 곡선 (4th cycle)

에 의한 차이라기보다는 합금화에 따른 영향으로 여겨진다. 입자의 크기를 고려하면 이전의 연구에서는 Pt-Pd 합금을 5nm로 제어하여 증착하였고, 이 연구에서는 더 큰 입자크기인 5~8nm로 제어하여 저장특성을 관찰하였다. 이전 연구의 결과대로라면 이 연구에서의 금속촉매 입자 또한 수소저장 cycle에 따라 입자가 작아지고 그에 따라 저장량 및 반응성의 향상이 나타나야 하는데 이러한 경향은 나타나지 않았으며, 또한 Pt와 Pd라는 동일 종류의 금속촉매를 사용하였으나 사용한 금속 촉매가 합금이나 2금속이냐에 따라 다른 결과를 나타냄을 관찰할 수 있었다.

Fig. 6은 4번째 수소저장 cycle후 측정한 수소저장량을 나타낸다. 4번째 cycle에서는 수소저장량이 급격히 감소됨을 관찰할 수 있었다. 그 이유를 확인하기 위하여 실험 후 시료를 수거하여 TEM 분석을 수행하였다. 그

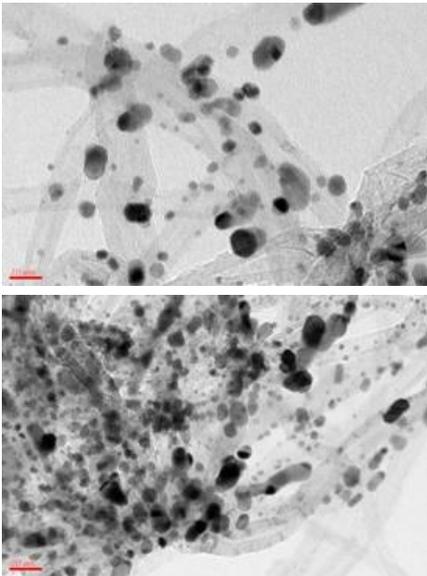


Fig. 7. 수소저장실험 후 시료의 TEM 이미지 (4th cycle이후)

결과 입자의 조대화(화학적 반응이나 열적반응에 의해 금속 결정들이 재결정화 되어 결정크기가 커지는 현상)로 인하여 반응성의 감소 및 저장량의 감소가 이루어짐을 확인하였었다.

Fig. 7은 4번째 cycle이후 금속촉매의 형상변화를 보여주는 TEM이미지 이다. 수소저장량이 감소는 이유가 탄소나노튜브 표면에 증착된 금속입자의 조대화 형상에 기인하는 것을 알 수 있다. 조대화된 입자의 크기는 10~20nm 이상으로 초기에 탄소나노튜브에 증착된 금속입자가 대부분 조대화 되었음을 볼 수 있다. Pt-Pd합금으로 도핑된 탄소나노튜브의 경우는 수소저장 전 -입자의 미세화-입자의 조대화의 3단계를 거치면서 수소저장이 진행되었으나,⁽¹⁴⁾ 이 실험에서 채택한 Pt, Pd 2금속촉매로 도핑된 탄소나노튜브는 입자가 미세화 되는 중간단계가 관찰되지 않고 바로 조대화 됨을 볼 수 있었다. 다시 말해서 합금소스를 사용한 경우 입자의 미세화가 이루어지면서 시료가 완전하게 최적의 조건으로 활성화되는 것에 반해 각각의 다른 금속소스를 사용하여 합성한 시료의 경우에는 이와 달리 열처리를 통해 시료가 최적화 되어 최대수소저장량을 나타내고 이 후 저장량이 감소하는 2 단계의 수소저장특성을 보였다.

Fig. 8에서는 앞서 실험에서 관찰한 결과들을 종합 분석하여 수소저장 실험이 반복 수행되는 동안 금속촉매입자들의 구조변화 및 수소저장량의 변화를 설명하는 수소저장메커니즘을 나타낸 그림이다. Pt와 Pd를 2금속의 형태로 각각 증착시켰을 때 수소저장 후 금속촉매의 형상

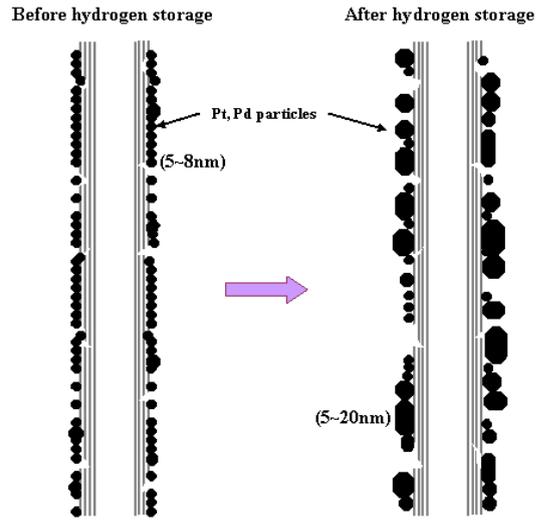


Fig. 8. 수소저장실험 cycle에 따른 구조변화 및 저장 메커니즘

변화는 처음의 열처리를 통해 시료가 최적 활성화되고, 이후 조대화로 인해 저장량이 감소하였다. 이로부터 탄소나노튜브의 수소저장특성을 향상시키기 위해 도핑된 금속촉매는 도핑하는 금속의 종류뿐만 아니라 방법에 따라 수소저장량뿐만 아니라 저장메커니즘이 변함을 알 수 있었다.

4. 결 론

이 연구에서는 Pt와 Pd 금속촉매 소스를 이용하여 열화학증착법으로 탄소나노튜브 표면에 각각 5nm, 3nm로 증착하여 제작한 시료의 구조특성 및 수소저장특성에 대한 연구를 수행하였다. 증착된 금속은 증착두께를 측정할 수 있는 센서를 이용하여 입자크기를 제어하였다. 초기 수소분위기, 200°C에서 1시간동안 열처리 후 33~34 atm, 25°C의 수소저장 조건에서 3.2wt%의 수소저장결과를 얻었고, 반복 실험을 통해 거의 동일한 저장량 및 반응성이 나타남을 확인하였다. 그러나 4번째 수소저장 cycle 이후 저장량은 급격히 감소하여 1.5wt%정도의 저장량을 나타내었다. 이는 탄소나노튜브표면에 증착된 Pt, Pd 금속촉매입자의 조대화로 인해 나타나는 결과로 확인되었다. Pt-Pd 합금촉매를 증착한 시료의 결과와 비교하였을 때 합금촉매의 경우 수소저장 cycle이 진행되면서 촉매입자가 감소되어 시료의 활성화가 이루어지는 반면 Pt, Pd 2금속촉매의 경우에는 열처리에 의해 활성화되고 이후 촉매입자의 조대화로 인해 저장량이 감소함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. W. Qikun, Z. Changchun, L. Weihua, W. Ting, "Hydrogen storage by carbon nanotube and their films under ambient pressure" *Inter. J. Hydrogen Energy*. 27 (2002) 497.
2. Y. J. Choi, J. Lu, H. Y. Sohn, Z. Z. Fang, "Hydrogen storage properties of the Mg-Ti-H system prepared by high-energy-high-pressure reactive milling" *J. Power Sources*. 180 (2008) 491.
3. C. H. Chen, C. C. Huang, "Hydrogen adsorption in defective carbon nanotubes" *Micro. Meso. Mater.* 109 (2008) 549.
4. A. L. M. Reddy, S. Ramaprabhu, "Hydrogen adsorption properties of single-walled carbon nanotube—Nanocrystalline platinum composites", *Inter. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 1028.
5. M. Sankarana, B. Viswanathan, S. S. Murthy, "Boron substituted carbon nanotubes—How appropriate are they for hydrogen storage?", *Inter. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 393.
6. P. Benard, R. Chahine, P.A. Chandonia, D. Cossement, G. D. Douville, L. Lafı, P. Lachance, R. Paggiaro, E. Poirier, "Comparison of hydrogen adsorption on nanoporous materials", *J. Alloy. Comp.* 446 (2007) 380.
7. W.C. Xu, K. Takahashi, Y. Matsuo, Y. Hattori, M. Kumagai, S. Ishiyama, K. Kaneko, S. Iijima, "Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials", *Inter. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 2504.
8. C. Weng, S. P. Ju, K. C. Fang, F. P. Chang, "Atomistic study of the influences of size, VDW distance and arrangement of carbon nanotubes on hydrogen storage", *Comput. Mater. Sci.* 40 (2007) 300.
9. P. Benard, R. Chahine, "Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials", *Scripta Materialia*. 56 (2007) 803.
10. A. Paolone, O. Palumbo, R. Cantelli, S. Roth, U. Dettlaff, "An anelastic spectroscopy investigation of carbon nanotubes produced by the high-pressure CO method", *Mater. Science and Eng. A* 442 (2006) 314
11. John J. Vajo, Gregory L. Olson, "Hydrogen storage in destabilized chemical systems", *Scripta Mater.* 56 (2007) 829.
12. Chien-Hung Chen, Chen-Chia Huang, "Hydrogen storage by KOH-modified multi-walled carbon nanotubes", *Inter. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 237.
13. Shi-chun Mu, Hao-lin Tang, Sheng-hao Qian, Mu Pan, Run-zhang Yuan. "Hydrogen storage in carbon nanotubes modified by microwave plasma etching and Pd decoration", *Carbon*. 44 (2006) 762.
14. Sang-Woon Hwang, Sami-ullah Rather, Mehraj-ud-din Naik, Chang Su Soo, Kee-Suk Nahm. "Hydrogen uptake of multiwalled carbon nanotubes decorated with Pt-Pd alloy using thermal vapour deposition method", *J. Alloy. Comp.* 480 (2009) L20.