

Multi-wall 탄소나노튜브의 수소 저장 특성

황준연, 이상호, 심규성, 김종원

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

Hydrogen adsorption properties of multi-walled carbon nanotubes

J.Y. Hwang, S.H. Lee, 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

Abstract

Carbon nanotubes were prepared by catalytic decomposition of CH_4 using Ni-MgO catalyst at various temperatures. H_2 effect on crystallinity and morphology during the synthesis of carbon nanotubes was investigated. The crystallinity and morphology were characterized by SEM, TEM, XRD, TGA, and Raman spectroscopy. In addition, the hydrogen adsorption properties were evaluated by PCT measurement in a hydrogen pressure range between 1 and 120 bar. The optimal synthesis temperature of carbon nanotubes was elevated in the presence of H_2 , although significant difference of carbon nanotube morphology was not found. It is believed that hydrogen served as self-cleaner mops the amorphous carbon on the catalyst surface. It is proved that the carbon nanotubes have multi-walled structure, short length with a outer diameter of 20 ~ 40nm and open tips after elimination of the catalyst. The amount of hydrogen adsorbed in carbon nanotubes is increased as the pressure of hydrogen is increased and reaches 1.3 wt % under the hydrogen pressure of 120 bar at room temperature.

1. 서론

대체에너지로서의 수소의 이용은 고갈되어 가는 화석연료를 대신한다는 잇점과 더불어 대기오염 및 지구 온난화 방지등 친환경적 측면에서도 큰 장점을 가지고 있다. 이러한 수소를 에너지원으로 이용하기 위해서는 수소 제조 기술의 개발뿐만 아니라 수소 저장 기술의 개발 또한 매우 중요하다.⁽¹⁾ 현재 수소저장 방법으로는 액체수소저장방법, 기체수소저장방법, 수소저장합금방법등이 이용되고 있으나 안정성 및 경제성 면에서 문제점을 가지고 있다. 수소저장용기로서의 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. 탄소재료는 결합상태에 따라 카본블랙, 활성탄, 탄소섬유, 탄소나노튜브등 형태가 다양하며 그 응용 또한 광범위하다. 이는 탄소재료가 화학적으로 매우 안정하고, 열 및 전기전도성이 우수하며, 기계적인 특성면에서도 고강도, 고탄성율을 가지고 있어서 구조적으로도 안정하기 때문이다. 최근에 탄소나노튜브에 다량의 수소가 저장된다는 보고가 있는 후로 탄소나노튜브를 수소저장용기로 이용하고자 하는 많은 노력들이 경주되고 있다.⁽²⁻⁴⁾ 그러나 실험결과 재현성이 부족할 뿐만 아니라 수소저장량에 대해서도 그 범위가 0.2~20wt.%로 현저한 차이를 보이고 있다.⁽⁵⁻⁷⁾ 이는 아직 탄소나노튜브에 대한 정확한 물성제어가 이루어지지 않았고 수소저장 메커니즘이 확립되어 있지 않았기 때문으로 사료된다. 따라서 탄소나노튜브를 대용량의 수소저장

용기로 이용하기 위해서는 탄소나노튜브의 성장메커니즘을 규명하여 탄소나노튜브의 물성을 제어하고, 이를 통해서 대량생산과 고순도의 탄소나노튜브를 생산하는 것과 함께 수소저장 메커니즘을 규명해야 할 것이다.

탄소나노튜브는 Arc discharge, 레이저 증착법, 화학기상증착법, 탄화수소의 열분해법 등 제조방법이 다양하며, 사용한 방법에 따라 그 특성이 달라지지만 일반적으로 Ni, Co, Fe등 전이금속 촉매를 사용한다.⁽⁸⁻¹⁰⁾ 본 실험에서는 여타의 성장방법에 비해 저온에서도 성장이 가능하고 탄소나노튜브의 물성제어 및 촉매제거가 용이한 장점을 가지고 있는 열분해법을 이용하여 탄소나노튜브를 제조하였다. 반응중 수소가 탄소나노튜브의 성장조건에 미치는 영향을 조사하였으며 탄소나노튜브의 성장 메커니즘과 물성을 평가하였다. 또한 제조한 탄소나노튜브를 PCT 장치를 이용하여 수소저장특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2-1. 탄소나노튜브의 제조

본 실험에 사용한 금속촉매를 제조하기 위하여 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 4대 6의 원자량 비로 혼합한 후, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 증류수를 이용하여 용해하였다. 이 용액을 100℃의 진공건조기에서 충분히 건조한 후 700℃에서 5시간 소성하여 산화물 형태의 촉매를 얻었다. 소성 후 유발 안에서 미세하게 분쇄한 다음, 0.2g의 촉매를 직경이 2cm 이고 길이가 40cm 인 석영관 반응기 안에 넣어 환원반응을 하였다. 환원 온도는 600℃로 고정한 후 99.9% H_2 를 50ml/min의 유속으로 30분간 흘려보냈다. 환원이 끝난 후 반응가스로 메탄을 50ml/min의 유속으로 1시간 주입하여 분해함으로써 탄소 석출물을 얻었다. 반응온도가

나노튜브의 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 분해반응 온도를 550~750℃의 온도 범위에서 50℃의 온도 간격을 두고 실험하였다. 또한 각각의 반응온도에서 수소가 나노튜브 형성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 15ml/min의 수소를 메탄가스와 혼합상태로 주입하여 그 특성을 평가하였다. 반응이 끝나면 상온까지 질소를 조금씩 흘려보내면서 냉각하였다. 분해반응 후 얻어진 탄소 석출물은 6M의 질산으로 24시간 동안 산처리 하여 금속촉매를 제거하였다. 이를 다시 진공건조기에서 건조한 후, 500℃에서 열처리하였다. 최종적으로 얻은 질량을 측정하고 반응시간 동안 흘려보낸 탄소의 양을 계산하여 수율을 구하였다.

2-2. 탄소나노튜브의 특성평가

제조한 탄소 석출물의 결정성 특성을 알아보기 위하여 산처리 전과 후의 XRD 분석을 하였으며, Raman 분석 실험을 하였다. SEM 및 TEM을 이용하여 생성된 탄소 나노튜브의 길이 및 직경등 미세조직을 관찰하였다. 또한 나노튜브 외의 다른 탄소석출물의 생성을 확인하기 위하여 TG 분석을 하였다.

정제된 나노튜브의 수소저장특성을 평가하기 위하여 고압용으로 제작된 PCT 장치 내에 500mg의 나노튜브를 장입 한 후 상온에서 120기압으로 10시간 이상 활성화하고 다시 진공으로 배기 시켰다. 주어진 압력에서 수소저장량을 알아보기 위하여 상압에서부터 120 기압까지 10기압의 간격을 두고 시료에 수소가 포화상태가 될 때까지 방치한 후 흡착된 수소의 양을 계산하였다. 온도의 영향을 최소화하고 고압 하에서의 수소가스의 누출을 탐지하기 위하여 반응기 전체를 water bath하에 두고 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탄소나노튜브의 물성 측정

실험에 사용한 금속촉매는 $Ni_{0.4}Mg_{0.6}O$ 조성의 산화물 형태가 제조되었으며 이는 TEM의 EPMA 분석과 XRD 분석을 통하여 확인 할 수 있었다. Fig. 1의 (a)에서 나타난 바와 같이 사용한 금속촉매는 미세한 크기의 입자가 응집된 형태로 존재하였다. 탄소나노튜브의 성장 시 사용되는 금속촉매는 순수한 단일금속을 사용할 경우보다 화합물 상태로 존재하는 경우와, 촉매 입자가 작고 균일할수록 나노튜브의 생성에 유리하다는 사실은 잘 알려져 있다.⁽⁹⁾ Fig. 2에 각각의 온도에서 얻어진 고체상의 탄소 석출물을 질산처리를 하여 금속촉매를 제거한 후, 500℃에서 열처리하고 남은 탄소나노튜브의 수율을 나타내었다. 산처리 후에는 금속촉매가 대부분 제거되었으며, 이는 Fig. 3의 XRD 결과로써 확인 할 수 있었다. 또한 분해반응 중 탄소의 분해속도와 나노튜브의 성장조건에 불일치로 생성되는 비정질탄소의 경우도 산처리 및 열처리를 통해서 대부분 제거된다는 것을 열분석 실험을 통하여 알 수 있었으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 메탄만을 반응가스로 사용하였을 경우에 650℃에서 30% 정도로 최고 수율을 보였다. 이 결과는 Fe 합금이나 Co 합금을 촉매로 사용한 다른 결과와 비교하여 볼 때 더 높은 수율을 보였으며⁽¹¹⁾, 반응가스로 메탄과 수소의 혼합가스를 사용한 경우에도 같은 경향을 보였다. 수소와 메탄의 혼합가스를 사용한 경우 최고 수율을 보인 온도가 700℃ 정도로 더 높아졌는데 그 이유는 분해반응 중 수소가 금속촉매의 표면을 self-cleaning 하기 때문으로 생각된다.⁽⁸⁾ 반응온도가 올라가면 메탄의 분해 속도가 나노튜브의 성장 속도보다 빠르게되고, 따라서 나노튜브의 성장

에 필요한 양보다 과잉된 탄소가 금속촉매 입자의 표면에 둘러붙게 된다. 이는 촉매의 활성사이트 수를 줄게 하는 원인이 되며 분해된 탄소가 나노튜브로 성장되지 못하고 비정질 탄소로 성장하게 만든다. 그러나 반응가스에 수소를 혼합했을 경우에는, 메탄으로부터 분해된 잉여의 탄소가 촉매입자를 둘러싸는 것을 어느 정도 막아 줄 것으로 보이며, 따라서 메탄과 수소 혼합가스를 사용했을 때 최고 수율을 보인 온도가 더 높아지게 된다. 750°C에서 급격히 수율이 떨어지는 것도 이와 같은 이유로 설명될 수 있으며 적정 온도 이상에서 수소는 더 이상 self-cleaner 역할을 하지 못하는 것으로 판단된다. Fig. 5에 최고 수율을 보인 조건에서의 미세조직 사진을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응가스내의 수소의 존재여부는 미세조직에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 여겨진다. 이는 TG 분석을 통해서도 확인할 수 있었으며 차이점을 발견 할 수 없었다.

Fig. 6에 650°C에서 메탄가스만을 사용한 경우의 TEM 미세조직을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 fiber 형태의 내부가 비어있음을 확인할 수 있다. 이를 고분해능 TEM으로 관찰한 결과, multi-wall 나노튜브임이 확인되었으며 wall의 방향은 길이방향과 평행하게 성장한 경우보다는 주로 herring-bone 구조를 갖고 있었다. Raman 분석을 통해서도 본 실험에서 제조된 나노튜브가 multi-wall 나노튜브의 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었으며 나노튜브내에 defect과 disorder가 많이 존재함을 알 수 있었다.⁽¹²⁾ Fig. 7에 raman 분석결과를 나타내었다. 나노튜브의 끝을 관찰해 보면 막혀있는 부분과 열려있는 부분이 같이 존재하는데 열려있는 끝은 금속촉매가 있던 자리로서 산처리 후에 촉매가 빠져나가기 때문에 생긴 결과이다. 일반적으로 금속촉매에

탄화수소를 분해하여 나노튜브를 제조하게 될 경우 single-wall 나노튜브에 비해 수소 저장 특성이 떨어지는 multi-wall 형태의 나노튜브가 제조되나, 촉매금속이 나노튜브의 끝에 존재하므로 이를 산처리를 통하여 쉽게 제거 할 수 있다. 이점은 나노튜브의 끝이 열려있고 길이가 짧은 튜브를 만들 수 있게 되는데 이론적인 측면에서 고찰해볼 때 raw 상태의 나노튜브 경우보다 수소 흡착량이 증가할 뿐만 아니라 도핑을 용이하게 할 수 있으므로 수소저장량이 증가될 것으로 기대된다.

3-2. 탄소나노튜브의 수소저장 특성

Fig. 8은 본 실험에 사용한 PCT 장치를 나타내었다. 이 장치는 평형압력과 이상 기체 방정식을 이용하여 수소저장함급의 수소 저장량을 측정하는 방법으로 사용되어 왔으나 탄소계 재료가 100기압 이상의 고압에서 수소저장 특성이 우수하기 때문에 탄소계 재료의 경우에도 다른 수소저장량 측정방법에 비해 많이 사용되고 있다. 본 실험에서는 650°C에서 메탄가스만을 분해하여 제조한 multi-wall 나노튜브에 대하여 상압에서부터 최고 120 기압까지 실험하였다. 수소저장량은 탄소원자 하나당 흡착된 수소원자의 질량비로 계산하였다. 그 결과 60기압 이상에서 수소저장량이 크게 증가되고 120 기압에서 최고 1.3 wt%정도의 수소저장 특성을 나타내었다. 이 결과는 Chambers⁽¹³⁾ 등이 발표한 것과 비교해볼 때 그 저장량에 있어서 현저한 차이를 보였다. 그들은 수소 분자가 나노튜브의 층간(interplanar layer) 사이로 모세관 응축에 기인하여 최고 68 wt% 까지 흡착된다고 설명하였으나 본 실험에서는 이와 같은 경향이 나타나지 않았다. 오히려 최근에 Rzepka 등이 발표한 결과는 본 실험과 더 유사한 경향을 보여주었다.⁽¹⁴⁾ 다량의 수소가 나노튜브에 저장되기

위해서는 단순히 물리흡착 만으로는 기대할 수 없을 것으로 생각되며 이에 대한 연구는 계속 진행중이다. 수소저장 후의 나노튜브의 미세조직을 관찰한 결과 raw 상태의 구조에서 크게 벗어나지 않음을 확인하였으며 탄소나노튜브 구조가 고압에서도 안정하게 유지됨을 알 수 있었다.

4. 결론

Ni-MgO 촉매금속을 제조하여 메탄의 분해반응에 사용하여 탄소나노튜브를 제조하고 특성을 평가하였다. 메탄만을 반응 가스로 사용하였을 경우 650°C에서 약 30%의 최고 수율을 보였으며, 수소와 메탄의 혼합 가스를 사용한 경우 700°C에서 최고 수율을 보였다. 수소는 고온에서 분해반응 중 촉매 활성을 저하시키는 비정질 탄소가 촉매금속 주위에 증착되는 것을 방지하는 기능을 하였으며 나노튜브의 미세조직에는 영향을 미치지 않았다. 촉매를 제거하고 난 후 나노튜브는 끝이 대부분 개방된 형태로 튜브의 직경은 20~40nm, 내경은 5~10nm 정도의 multi wall 구조를 가지고 있었다. 정제한 나노튜브는 상온, 120기압에서 최고 1.3 wt%의 수소저장 특성을 나타내었다.

감사의 글

이 연구는 공공기술연구회의 정책연구과제의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

1. 심규성, 김종원, 한상도, 명광식 : 수소에너지, Vol.10, No.1,(1999)41.
2. A.C.Dillon, et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature*, 386(1997)377.
3. C.Liu, et al. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, *Science*, 286(1999)1127.
4. P.Chen, et al. High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures, *Science*, 285(1999)91.
5. R.T.Yang, Hydrogen storage by alkali-doped carbon nanotubes-revisited, *Carbon*, 38(2000)623.
6. R.Stobel, et al. Hydrogen adsorption on carbon materials, *J of Power Sources*, 84(1999)221.
7. X.B.Wu, et al. Hydrogen uptake by carbon nanotubes, *Inter. J of Hydro. Energy*, 25(2000)261.
8. P.Chen, et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni-MgO catalyst. *Carbon*, 35(1997)1495.
9. Y.Nishiyama, *J. Catal.* 33(1974)88.
10. N.M.Rodriguez, et al. Deactivation of copper-nikel catalysts due to changes in surface composition, *J. of catalysis* 140(1993)16
11. P.Pinheiro, et al. *Carbon*, 38(2000)1469.
12. X.P.Gao, et al. *Chem. Phys. Letters*. 327(2000)271.
13. A.Chambers, et al. *J. Phys. Chem. B* 102(1998)4253.
14. M.Rzepka, et al. *J. Phys. Chem. B* 102(1998)10895.

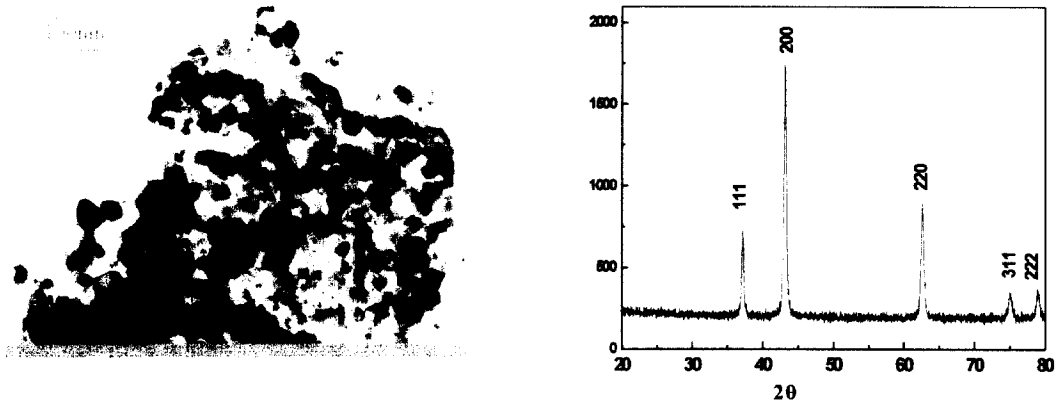


Fig.1. TEM image and XRD pattern of Ni-MgO catalyst.

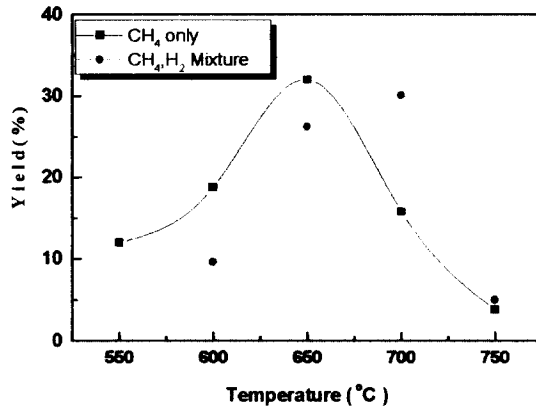


Fig. 2. The yield of carbon nanotubes synthesized by different conditions

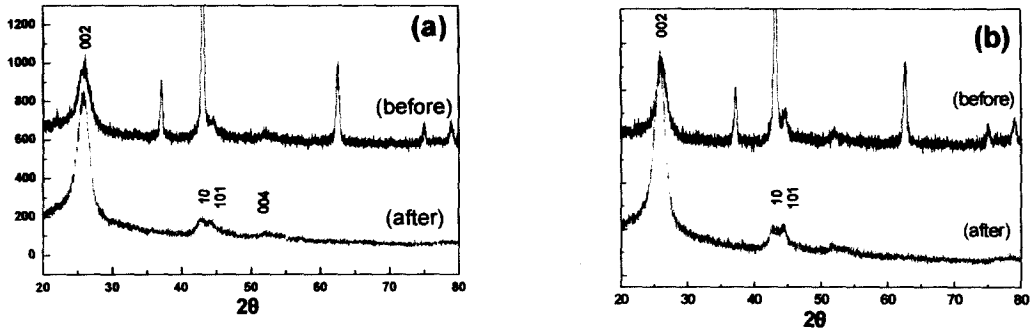


Fig. 3. XRD patterns of carbon nanotubes synthesized (a) at 650°C using CH₄ gas only, and (b) at 700°C using CH₄ and H₂ mixture gas before and after elimination of catalyst.

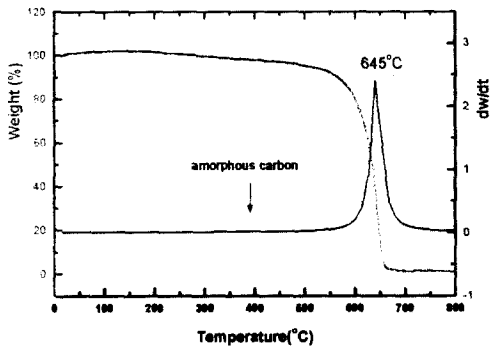


Fig. 4. TGA profiles of carbon nanotubes after heat treatment. A black arrow indicates the expiring temperature of the amorphous carbon.

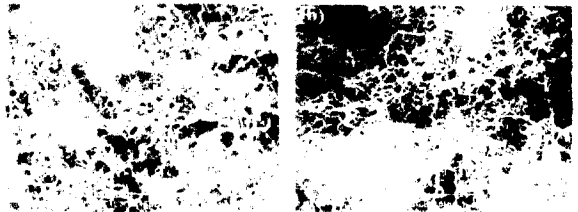


Fig. 5. SEM images of carbon nanotubes prepared by using (a) only CH₄ gas at 650°C, and (b) mixture gas of CH₄ and H₂ at 700°C.

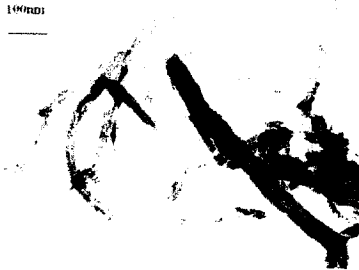


Fig. 6. TEM image prepared by using CH₄ gas at 650°C after elimination of catalyst.

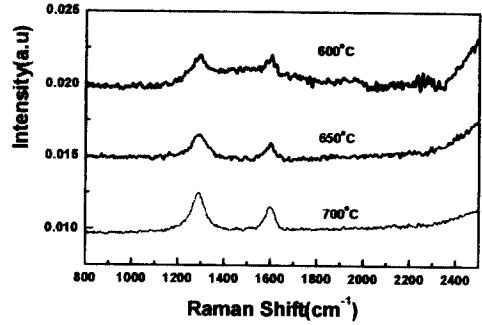


Fig. 7. Raman spectra of carbon nanotubes using CH₄ gas.

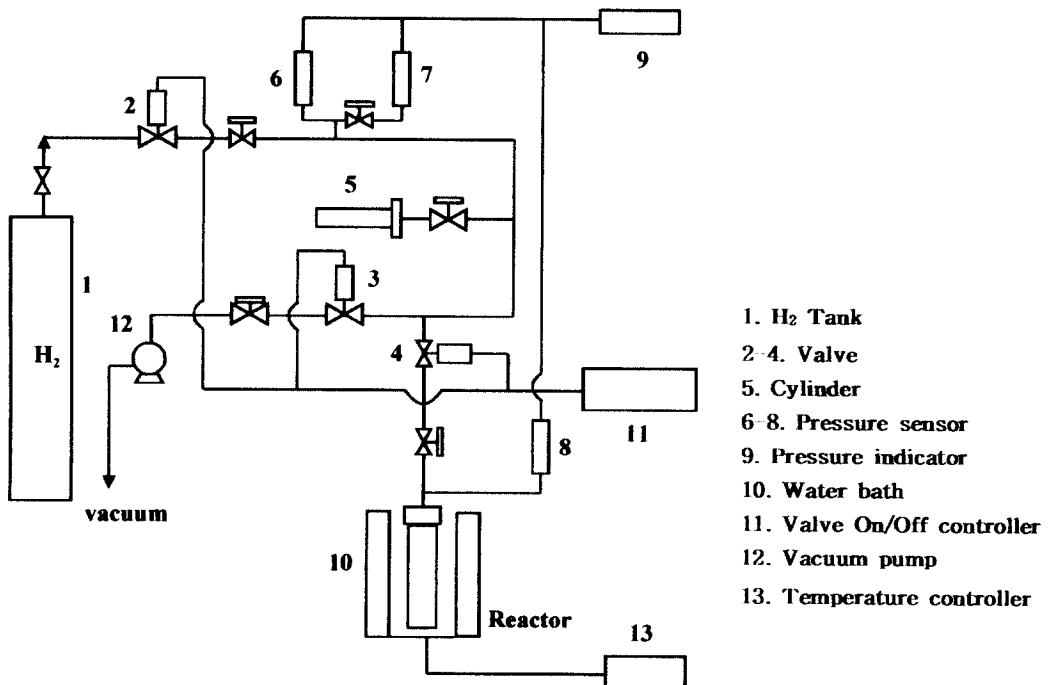


Fig. 8. Schematic diagram of the apparatus used for the measurements of hydrogen adsorption amount in carbon nanotubes.

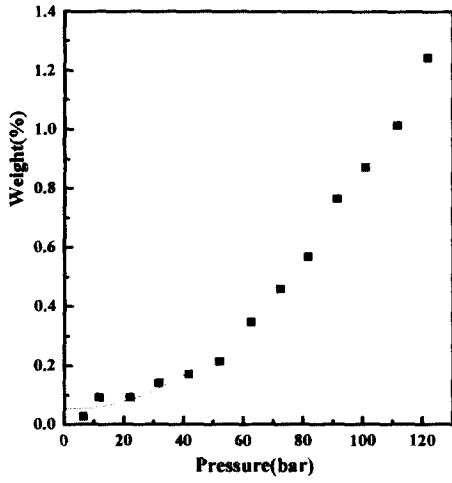


Fig. 9. The hydrogen adsorption amount dependent on the hydrogen pressure for carbon nanotubes synthesized at the 650°C.