에너지공학, 제23권 제2호(2014)
Journal of Energy Engineering, Vol. 23, No. 2, pp. 7~12 (2014)
http://dx.doi.org/10.5855/ENERGY.2014.23.2.007

분자 모사를 이용한 탄소나노튜브의 수소 흡착 현상 분석

전동혁 · 문종호 · 김현욱 · 박영철[†1)] · 이태용[*†2)]
한국에너지기술연구원, [*]홍익대학교 화학공학과
(2014년 1월 24일 접수, 2014년 4월 17일 수정, 2014년 4월 17일 채택)

Analysis of Adsorption Phenomena of Hydrogen on Carbon Nanotube usint Molecular Simulation

Dong Hyuk Chun · Jong-ho Moon · Hyun uk Kim · Young cheol Park[†1)] · Tai-yong Lee[*†2)]
Korea Institute of Energy Research, [*]Hong-Ik University
(Received 24 January 2013, Revised 17 April 2014, Accepted 17 April 2014)

요 약

탄소나노튜브의 수소 저장소로써의 가능성을 평가하기 위한 분자 모사를 수행하였다. 일정한 온도와 압력에서 Grand canonical Monte Carlo 방법을 적용하여 탄소나노튜브에 수소가 흡착된 평형 상태를 구현하였다. Lennard-Jones 퍼텐셜 모델로부터 탄소나노튜브와 수소 분자 간 상호 작용 에너지를 계산한 결과에 의하면 수소 분자는 나노튜브 외부보다 내부에 많은 양이 흡착되는 반면 흡착 강도는 외부가 높은 것으로 나타났다. 여러 가지 온도와 압력에 대해 흡착율을 검토하였으며, 200 K와 200 bar의 저온 고압 조건에서 약 2.5wt%의 흡착율을 나타내었다.

주요어 : 탄소나노튜브, 수소 저장, 흡착, 분자 모사

Abstract - Molecular simulation was performed to evaluate the possibility of hydrogen storage of carbon nanotubes. The equilibrium state of hydrogen adsorbed on carbon nanotubes was simulated by grand canonical Monte Carlo method at constant temperature and pressure. The interaction energy between hydrogen molecule and carbon nanotube was calculated by Lennard-Jones potential model. According to the interaction energy calculated, more hydrogen molecules were adsorbed on the inside than the outside of nanotubes. Whereas the adsorption strength was higher outside than inside. Adsorption capacity was investigated for various temperature and pressure. The maximum capacity of carbon nanotube for hydrogen storage was 2.5wt% at 200 K and 200 bar.

Key words : Carbon nanotube, Hydrogen storage, Adsorption, Molecular simulation

1. 서 론

최근 화석에너지의 고갈과 환경오염 문제로 인해 대체에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 이 중 수소에너지는 단위 질량 당 에너지가 높고 환경오염 물질을 배출하지 않는 대체에너지로써 각광받고 있다. 또한 최근에는 연료전지 기술의 발전으로 수소에너지의 활용 방안이 더욱 다양화되었다. 여러 가지 수소 제조 방법과 활용 방안이 많이 개발되었지만, 분자량이 매우 낮은 기체의 특성 때문에 저장하기 어려운 단점이 있다. 미국의 DOE에 따르면 수소자동차의 상용화를 위해서는 6.5wt% 이상의 수소를 저장할 수 있는 저장소가 필요하다고 발표하였으며[1], 이러한

[†]To whom corresponding should be addressed.
1) Korea Institute of Energy Research
Tel : 042-860-3072 E-mail : youngchp@kier.re.kr
2) Chemical Engineering Department Hongik University
Tel : 02-320-3055 E-mail : etaiyong@hongik.ac.kr

Table 1. Previous works for hydrogen storage of carbon nanotube

References	Hydrogen storage (wt%)	Temperature (K)	Pressure (bar)
Ye et al. (1997)	8	80	80
Liu et al. (1999)	4	300	120
Wang et al. (1999)	2	80	100
Yin et al. (2000)	6.5	300	160
Darkrim et al. (2000)	11	80	100
Dillon et al. (2002)	8	130	0.7
Shiraishi et al. (2004)	0.3	300	80
Muniz et al. (2009)	8	Theoretical results	

조건을 충족시키기 위해 수소 저장 방법에 대한 여러 연구가 진행되어왔다. 수소의 저장 방법으로 고압 저장 방법이 가장 보편화되어 있지만 높은 압력으로 인한 위험성과 낮은 저장량의 단점이 있다. 액화 수소 저장 방법[2]의 경우 수소의 저장 용량은 높지만, 20 K의 매우 낮은 온도를 유지해야 하므로 많은 비용이 든다. 금속 수화물 저장의 경우 수소를 화학 흡착 형태로 저장하게 되는데, 비교적 낮은 압력에서 많은 양을 저장하지만, 높은 재료비와 탈착의 어려움 등의 단점이 있다[3]. 상온, 상압에서 가스 하이드레이트 형태로 수소를 저장하는 방법에 대한 연구도 진행되어 왔으나, 다른 저장 방법에 비해 수소 저장 용량이 높지 않은 것으로 나타났다[4-5]. 나노 물질에 수소를 저장하는 방법에 대해서도 꾸준히 연구가 진행되고 있다. 나노 물질에 수소를 저장하는 경우는 표면적이 넓은 장점을 이용하여 물리 흡착 형태로 수소를 저장하므로 온도에 의해 쉽게 흡착과 탈착을 조절할 수 있다. 수소 저장 연구에 활용된 나노 물질로는 탄소나노튜브와 MOF[6]가 대표적이다. 이 중 탄소나노튜브는 가볍고, 강하고, 탄성있고, 열적으로 안정하고, 화학적으로 비활성 물질로써 여러 분야에 활용 가능성이 높은 물질이다[7]. 또한 넓은 표면적으로 인해 좋은 흡착제의 조건을 갖추고 있다. 탄소나노튜브는 수소 저장소에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으나 아직까지 실용화되지는 못하고 있다. 탄소나노튜브의 수소 저장 용량에 대해 보고된 자료들을 살펴보면 Table 1과 같다[8-15]. 여러 가지 조건에서 수소 저장량에 대한 연구가 진행되어 왔으나 결과의 일관성이 없어 수소 저장소로써의 가능성에 대한 논란이 되고 있다. 따라서 탄소나노튜브의 수소 저장 능력을 검토하기 위해서는 탄소나노튜브의 표면에 수소 분자가 물리 흡착하는 현상에 대한 이론적인 고찰이 필요하다. 본 연구에서는 분자모사를 통해 탄소나노튜브의 수소 흡착 현상을 분석하여 탄소나노튜브의 수소 저장소로써의 가능성을 검토하고 수소 흡착의 최적 조건에 대해 살펴보았다.

Table 2. Lennard-Jones Potential Parameters between particles

	H_2-H_2	H_2-C
ϵ (meV)	3.18	2.76
σ (nm)	2.93	3.18

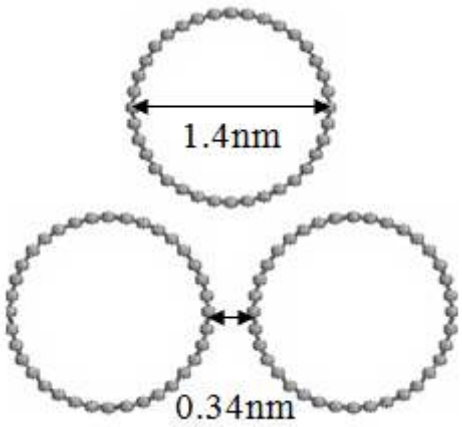

Fig. 1. Structure of single-wall carbon nanotue bundle

2. 분자 모사

2-1. 분자 모델 및 상호 작용 에너지

탄소나노튜브의 수소 저장 성능을 검토하기 위하여 수소 흡착 현상에 대한 분자 모사를 수행하였다. 흡착제는 단일벽 카본나노튜브 번들로 (10, 10) 암체어 구조이며 지름 및 튜브 간격은 Fig. 1과 같다[16]. 모사 시스템의 크기는 5.25 × 6.06 × 5.96 nm^3로 설정하였으며, 이 때 시스템 내의 탄소나노튜브는 12개이다. 모사 시스템의 한정된 크기를 극복하기 위해

주기적 경계 조건[17]을 적용하였다. 흡착질은 수소 분자를 적용하였다. 탄소나노튜브의 탄소 원자들은 공유결합으로 매우 강력하게 연결되어 있으므로 수소 분자의 상호 작용에 의해 형태 변화의 영향을 받지 않는 강체로 간주하였다. 따라서 입자 간 상호 작용 에너지는 수소-수소, 탄소-수소 간 에너지만을 고려하였다. 입자 간 상호 작용 에너지는 Lennard-Jones 퍼텐셜 모델[18]을 이용하였다.

$$U(r_{ij}) = \sum_{i<j} 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right]$$

여기서 ϵ은 퍼텐셜 우물의 깊이 (eV), σ는 퍼텐셜 에너지가 0이 되는 거리, r은 입자 간 거리를 의미한다. 각 입자 간 매개변수를 Table 2에 나타내었다.

2-2. Monte Carlo 모사

본 연구에서 분자 모사를 위해 Monte Carlo (MC) 방법[18]을 적용하였다. 일반적으로 MC 모사의 경우 일정한 입자수, 부피, 온도를 시스템으로 하는 정준 앙상블 (canonical ensemble) 하에서 수행한다. 그러나, 흡착 현상을 모사할 경우 흡착제에 흡착질 입자가 결합하면서 시스템의 분위기를 조성하는 입자의 수가 감소하기 때문에 정준 앙상블 하에서는 초기에 주어진 온도와 압력 조건을 유지할 수 없으며, 따라서 실제 시스템과 동일한 결과를 기대할 수 없다. 일정 온도와 압력 조건을 조성하기 위해서는 입자수 대신 화학퍼텐셜이 일정한 대정준 앙상블 (grand canonical ensemble) 하에서 모사 (GCMC)[5]를 수행해야 한다. 평형 상태에서 흡착된 수소 분자와 주변의 수소 분자간의 온도와 화학 퍼텐셜은 일정하기 때문에 주어진 온도와 압력 하에서의 주변 수소 분자들의 화학 퍼텐셜을 알면 분자의 개수를 조정하여 일정한 온도와 압력을 유지해 줄 수 있다. 정준 앙상블 하에서의 화학 퍼텐셜과 압력의 상관 관계는 수소 분자에 대한 MC 모사를 수행하여 다음 식으로부터 계산할 수 있다.

$$P(\rho, T) = \rho k_B T - \frac{2\pi\rho^2}{3}\int_0^\infty \frac{dU(r)}{dr} g(r) r^3 dr$$

$$\mu(\rho, T) = k_B T \ln\left[\rho\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2}\right] + \int_0^\infty \frac{P(\rho, T) - \rho k_B T}{\rho^2} d\rho + \frac{P(\rho, T) - \rho k_B T}{\rho}$$

여기서, ρ는 밀도, h는 플랑크 상수, k_B는 볼츠만 상수, g(r)은 반경 분포 함수이다. 반경 분포 함수는 이상 기체의 반경 분포에 대한 실제 시스템의 반경 분포의 비율을 나타낸 것으로 MC 모사의 평형 상태로부터 계산할 수 있다.

주어진 온도와 압력에 해당하는 화학 퍼텐셜을 계산한 후 GCMC 모사를 수행하였다. GCMC 모사는 입자의 이동, 삽입, 삭제의 3가지 유형의 움직임으로 구성된다. 이들 움직임에 대한 허용 확률은 다음 식과 같다.

이동 : $$A(r \rightarrow r') = \exp\left[-\frac{(U(r') - U(r))}{k_B T}\right],$$

삽입 :

$$A(N \rightarrow N+1) = \frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} \exp\left[\frac{[\mu - (U_{N+1} - U_N)]}{k_B T}\right],$$

삭제 :

$$A(N \rightarrow N-1) = \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp\left[-\frac{[\mu + (U_{N-1} - U_N)]}{k_B T}\right].$$

여기서 Λ는 de Broglie 파장이다. 수소 분자들의 반복적인 GCMC 움직임을 통해 탄소나노튜브 시스템은 최종적으로 평형 상태에 도달하게 된다.

흡착되는 수소 분자의 개수는 삽입과 삭제에 의해 조절된다. 일반적인 GCMC 방법에서 입자의 삽입은 전체 시스템에 동일하게 시도된다. 그러나 탄소나노튜브의 틀이 시스템 내에 고정되어 있기 때문에 입자가 삽입될 수 있는 공간은 전체 시스템에 비해 매우 한정적이므로 허용 확률이 현저히 감소하게 된다. GCMC 모사의 효율을 개선하기 위해 Biased GCMC 방법이 적용되었다[19]. 이 방법에서 전체 부피는 허용 가능한 부피로 대체된다. 허용 가능 부피를 계산하기 위해 전체 부피를 단위 부피로 구분하고, 흡착질인 수소 분자는 각 단위 부피의 중심에 위치하도록 하였다. 그리고 수소 분자와 나노튜브 간의 상호 작용 에너지를 계산하였다. 수소 입자와 나노튜브 틀이 가까울수록 상호 작용 에너지가 기하급수적으로 증가하므로, 상호 작용 에너지가 105kB 이하인 단위 부피 셀만 허용 부피로 선정하였다. 입자의 삽입은 선택된 단위 부피 셀에만 허용하였으며, 분자의 삽입과 삭제 허용 확률은 위 식에서 부피 V를 허용 부피로 변경하여 계산하였다.

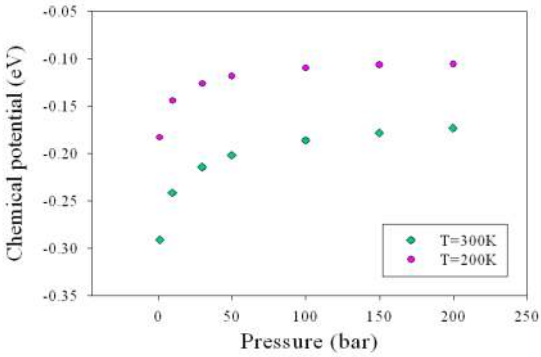

Fig. 2. The relation between pressure and chemical potential from MC simulation

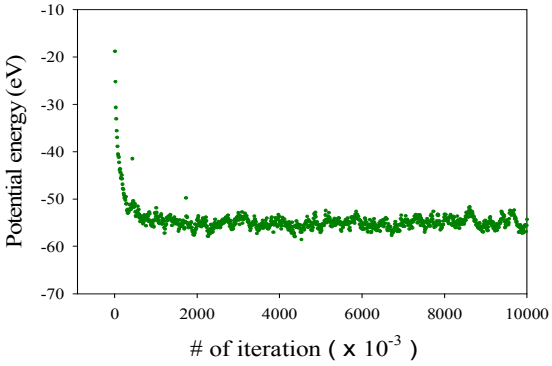

Fig. 3. Convergence of potential energy in an equilibrium state

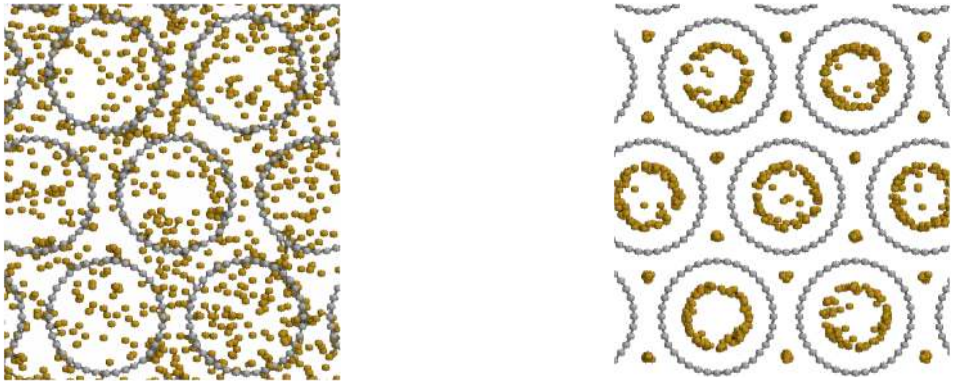

Fig. 4. (a) Initial configuration of simulation system, (b) Final configuration of equilibrium state

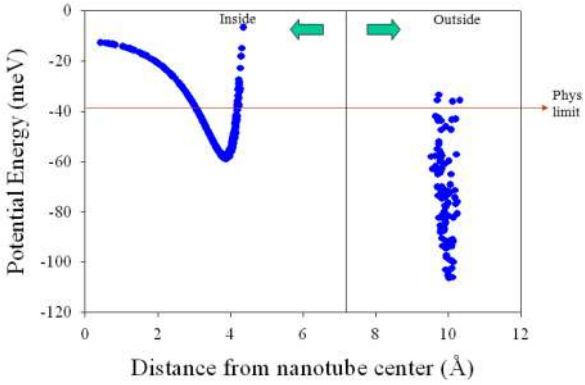

Fig. 5. Distribution of potential energy from the center of carbon nanotube

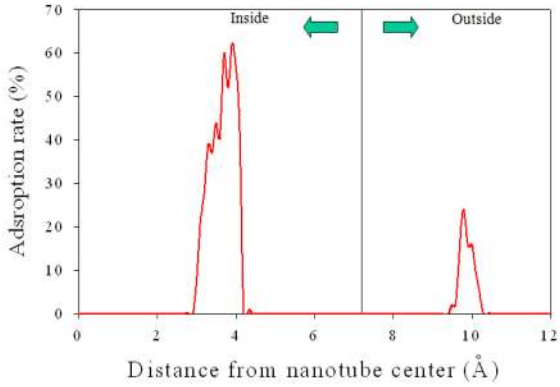

Fig. 6. Distribution of hydrogen adsorbed on the carbon nanotube

3. 결과 및 검토

수소 분자의 정준 앙상블 하에서 계산한 압력과 화학퍼텐셜의 상관관계는 Fig 2와 같다. 계산된 화학퍼텐셜로 해당 압력과 온도에 대한 탄소나노튜브와 수소의 GCMC를 수행하였다. 모사 초기에는 수소를 전체 계에 무작위로 분산시킨 상태에서 GCMC의 허용률에 따라 반복적으로 계산을 수행하여 평형 상태에 도달하였다. Fig. 3은 반복 수행에 따라 퍼텐셜 에너지가 평형상태에 도달하는 것을 나타낸 것이다. 평형

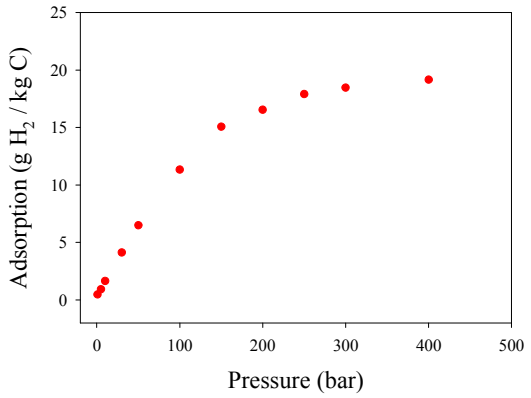

Fig. 7. Adsorption isotherm for hydrogen on carbon nonotube at 300 K

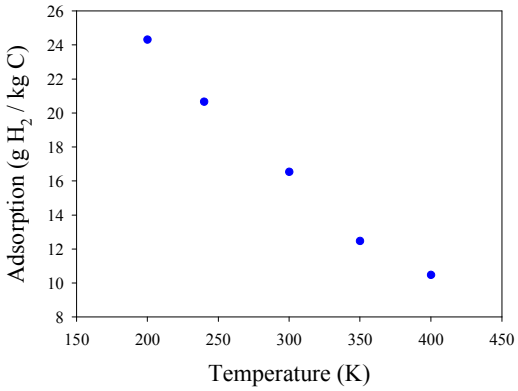

Fig. 8. Adsorption isobar for hydrogen on carbon nonotube at 200 bar

상태에서 시스템의 퍼텐셜 에너지는 약 -56 eV로 나타났다. Fig. 4에는 초기 모사 상태와 평형 상태를 각각 나타내었다. 무작위로 분산되어있던 수소 분자들이 평형 상태에 도달하면서 퍼텐셜 에너지가 안정화되고 나노튜브의 내부와 각 나노 튜브 사이에 저장되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 나노튜브 중심에서부터 거리에 따른 퍼텐셜 에너지의 분포를 나타낸 것이다. Ye 등[8]에 의하면 물리 흡착의 기준 에너지는 -38 meV 이하가 되어야 한다. 나노튜브 내부에 저장된 수소 분자 중 중심으로부터 0.25 ~ 0.42 nm에 저장된 입자들이 물리흡착 된 것으로 확인되었으며, 튜브 외부의 각 튜브 사이에 저장된 입자들은 대부분 흡착된 상태로 나타났다. 흡착 강도를 살펴보면 내부에 흡착된 입자에 비해 외부에 흡착된 것이 상대적으로 강하게 나타났다. 이는 나노튜브 번들의 구조상 각 튜브 사이에 흡착되는 경우 3개의 나노튜브와 인력이 작용하여 강하게 흡착된 것이다. Fig. 6은 나노튜브 중심에서부터 거리에 따른 흡착된 입자의 분포를 나타낸 것이다. 나노튜브 외부보다 공간이 넓은 내부에 많은 입자들이 흡착되는 것으로 확인되었다. Fig. 7과 8은 온도와 압력의 영향에 대한 최대 흡착율을 나타낸 것이다. Fig. 7은 온도 300 K에서 압력에 따른 흡착율을 나타내었다. 약 200 bar에서부터 흡착율이 서서히 감소하는 경향을 보이며 400 bar에서 최대 2 wt%의 흡착율을 보이고 있다. Fig. 8은 압력 200 bar에서 온도에 따른 흡착율을 나타내었다. 온도가 감소함에 따라 흡착율이 증가하는 경향을 보였으며, 온도 200 K에서 약 2.5 wt%의 흡착율을 보이고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 GCMC 방법을 이용하여 탄소나노튜브의 수소 분자 흡착 현상을 상호 작용 에너지를 통해 분석하였다. 수소 분자들은 탄소나노튜브의 내부와 외부에 모두 흡착하는 것을 확인하였다. 탄소나노튜브의 내부에 수소 분자의 흡착량이 많은 반면 흡착 강도는 약하였으며, 외부에는 수소 분자의 흡착량은 적으나 흡착 강도는 상대적으로 강하게 나타났다. 온도와 압력에 대한 흡착량 변화를 모사한 결과에 의하면 압력이 높을수록, 온도가 낮을수록 흡착율이 높아졌으나, 온도 200 K, 압력 200 bar의 엄격한 조건에서도 약 2.5wt%의 낮은 흡착율을 나타내는 것으로 확인되었다. DOE 기준으로 볼 때 탄소나노튜브를 단독으로 수소 저장소로 활용하기에는 적합하지 않은 물질로 확인되었으며, 표면 개질 등을 통한 수소 흡착 성능을 높이는 노력이 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 결과입니다. (KIER-GP2013-0023-10)

참고문헌

1. Hynek, W.F., Bentley, J.: "Hydrogen Storage by Carbon Sorption", International Journal of Hydrogen Energy, 22, 601 (1997)

2. 남승훈, 이윤희, 이해무, 백운봉, 정인현, 박종서, 장훈식, 이석철, “액화수소 저장용기 안전성 평가 기술 개발 현황”, 한국에너지공학회 2011년도 추계 학술발표회 (2011)
3. Sakintuna, B., Darkrim F.L., Hirscher M.: "Metal hydride materials for solid hydrogen storage", International Journal of Hydrogen Energy: A Review, 32, 1121 (2007)
4. Lee, H., Lee, J., Kim, D.Y., Park, J., Seo, Y.T., Zeng, H., Moudrakovski, I.L., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A.: "Tuning Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage", Nature, 434, 743 (2005)
5. Chun, D.H., Lee, T.: "Molecular Simulation of Cage Occupancy and Selectivity of Binary THF-H2 sII Hydrate", Molecular Simulation, 34, 837 (2008)
6. Rosi, N.R., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M.: "Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworkds", Science, 300, 1127 (2003)
7. Baddour, C.E., Briens, C.: "Carbon Nanotube Synthesis: A Review", International Journal of Chemical Reactor Engineering, 3, Published Online (2005)
8. Ye, Y., Ahn, C.C., Witham, C., Fultz, B.: "Hydrogen Adsorption and Cohesive Energy of Single-Walled Carbon Nanotubes", Applied Physics Letters, 74, 2307 (1999)
9. Liu, C., Fan, Y.Y., Liu, M., Cong, H.T., Cheng, H.M., Dresselhaus, M.S.: "Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature", Science, 286, 1127 (1999)
10. Wang, Q., Johnson, J.K.: "Optimization of Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Adsorption", Journal of Physical Chemistry B, 103, 4809 (1999)
11. Yin, Y.F., Mays, T., McEnaney, B.: "Molecular Simulations of Hydrogen Storage in Carbon Nanotube Arrays", Langmuir, 16, 10521 (2000)
12. Darkrim, F., Levesque, D.: "High Adsorptive Property of Opened Carbon Nanotubes at 77K", Journal of Physical Chemistry B, 104, 6773 (2000)
13. Dillon, A.C., Gilbert, K.E.H., Parilla, P.A., Alleman, J.L., Hornyak, G.L., Jones, K.M., Heben, M.J.: "Hydrogen Storage in Carbon Single-Wall Nanotubes", Proceedings of The 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-610-32405 (2002)
14. Shiraishi, M., Takenobu, T., Kataura, H., Ata, M.: "Hydrogen Adsorption and Desorption in Carbon Nanotube Systems and Its Mechanisms", Applied Physics A, 78, 947 (2004)
15. Muniz, A.R., Meyyappan, M., Maroudas, D.: "On The Hydrogen Storage Capacity of Carbon Nanotube Bundles", Applied Physics Letters, 95, 163111 (2009)
16. Maruyama, S., Kimura, T.: "Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes", 2000 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exhibit, Orland, November 5-11 (2000)
17. Allen, M.P., Tildesley, D.J.: Computer Simulation of Liquids, Oxford, New York (1987)
18. Reed, T.M., Gubbins, K.E.: Applied Statistical Mechanics, McGraw-Hill, New York (1973)
19. Lachet, V., Boutin, A., Tavitian, B., Fuchs, A.H.: "Grand Canonical Monte Carlo Simulations of Adsorption of Mixture of Xylene Molecules in Faujasite Zeolites", Faraday Discussions, 106, 307 (1997)