

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀하

본 보고서를 “ 원자력발전을 위한 탄소나노섬유를 이용한 수소저장 연구” 과제의

최종보고서로 제출합니다.

2003. 5. 30.

연 구 기 관 명 : 단국대학교

연 구 책 임 자 : 노 승 정

연 구 원 : 김 회 수
김 은 호
이 석 관
김 세 현

요 약 문

I. 제목

원자력발전을 위한 탄소나노섬유를 이용한 수소저장 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

국가경제발전에 따른 급격한 에너지수요의 팽창은 원자력발전이라는 에너지수급형태를 가져왔으며 우리나라는 이미 전체 전력 소비량 중 약 40%를 원자력발전에 의존하고 있다. 이에 따라 원자력발전에 따른 안전문제 역시 중요하게 대두되고 있으며 최근 월성 3호기에서 대기 중 삼중수소 정상방출치의 100 배에 달하는 삼중수소의 누출사고가 발생하는 등 중수를 비롯한 원자로내 감속 및 냉각재에서 삼중수소를 효과적으로 분리하고 저장하는 기술의 다각적인 개발이 시급하다. 이러한 점에 주목하여 본 연구개발을 수행하였다.

연구개발의 필요성에 있어 기술적 측면은 중수 및 재처리공정수에서 삼중수소를 분리하고 저장하는 기술의 시급한 개발이다. 기존의 방법에서는 주로 금속표면에 삼중수소를 흡착시키는 기술을 택해왔는데 금속 수소화물을 제작하는 화학반응은 상당한 열을 발생하는 발열반응이며, 고온으로 가열할 경우에는 수소가 다시 분리되어 나오는 가역반응이다. 이에 따른 안전한 용기의 설계가 필요하다.

본 과제의 연구 대상인 탄소 나노튜브는 삼중수소의 저장물질로 사용될 수 있는데 탄소 나노튜브는 금속보다 훨씬 가벼우면서도 금속보다 훨씬 뛰어난 강도를 가지고 있으며 화학적으로도 안정해 저장능률이 훨씬 더 좋은 구조를 만들어 낼 수도 있다. 탄소나노튜브의 이용은 연료전지의 개발에 국한되어있으나 수소저장능력을 이용하여 원자로에서 발생하는 삼중수소의 저장기술 발전에 기여하고 이 연구를 통해 얻어진 결과는 연료전지의 개발에도 유용할 것이다.

연구개발의 필요성에 있어 경제·산업적 측면은 대체에너지 개발 등의 뚜렷한 대안이 없는 한 원자력 발전의 수요도 지속적으로 증가하게 될 것으로 보이므로 방사성물질에 관련한 막대한 환경비용이 요구에 적절히 대응하는 것이다. 기존의 금속흡착법과는 달리 탄소나노튜브를 이용한 삼중수소의 분리 및 저장은 수송과 안전관리에 관련한 여러 부대비용의 절감을 유도할 수 있으며 탄소나노튜브를 이

용한 삼중수소 저장 연구의 결과는 탄소나노튜브를 이용한 연료전지 개발 분야에서도 그대로 이용될 수 있으므로 경제적 및 산업적 측면의 파생효과도 클 것이다.

연구개발의 필요성에 있어 사회·문화적 측면은 일반국민이 가지고 있는 방사능에 대한 두려움을 감소시켜 원자력 산업의 원활한 추진에 긍정적인 역할을 제공하는 것이다. 또 전세계의 연구자들이 경쟁적으로 연구하고 있는 탄소나노튜브의 폭넓은 응용가능성을 확인하고 10^{-9} m이하의 극미세영역을 다루는 나노세계를 학문적으로 이해하는데 커다란 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

중수로형 원자력발전소에서 발생하는 삼중수소의 종래의 저장방식은 수소화 금속(metal hydrides)에 수소를 흡착시키는 방법인데 금속의 종류에 따라 섭씨 수백도 정도의 온도범위와 10 기압 내외의 압력이 요구되어진다. 이들은 상온과 상압에서 수소흡착이 쉽지 않다는 단점이 있는데 이런 단점으로 인하여 고도의 밀폐도를 갖는 용기를 설계하여야한다.

본 연구에서 삼중수소의 저장에 응용하려는 탄소 나노튜브(carbon nanotube : CNT)는 탄소가 취하는 여러 가지 형태의 하나로서 튜브의 직경이 보통 1 나노미터 (10 억분의 1 미터) 정도로 극히 작고 가는 긴 대롱 모양의 탄소구조로서 속이 빈 섬유 혹은 실린더와 같은 모양을 갖고 있다. 이 공간에 수소를 저장하려는 연구가 현재 전 세계적으로 진행되고 있는데 중요한 연구점은 수소저장량이 극대화되는 나노튜브의 구조를 밝히는 일이다. 수소와 삼중수소는 그 화학적성질이 동일하므로 수소저장에 관한 연구를 바로 삼중수소저장으로 연결할 수 있다. 본 연구에서는 여러 가지 형태의 탄소나노튜브를 합성하고 수소저장을 위한 구조의 분석과 전기적 특성을 분석하여 높은 수소저장율을 가질 수 있는 탄소나노튜브의 형태와 전기적물성 그리고 형태에 따른 수소저장율을 연구하였다.

IV. 연구개발결과

다양한 형태의 탄소나노튜브를 기판과 촉매 그리고 온도를 변화시키면서 합성하고 비저항을 측정하였다. 그리고 AFM과 LFM을 사용하여 Al_2O_3 , SiO_2 기판에서 성장된 BS-MWNT의 마디구조 및 나노튜브의 직경을 측정하였다. 탄소나노튜브의 수소저장에 있어서 중요한 요소인 나노튜브 직경과 다른 조건과의 관계측면에서 구조를 분석한 결과

성장 시 하부기판은 SiO_2 기판이 Al_2O_3 기판의 경우보다 직경이 더 증가하였고, 합성온도가 높을수록 직경이 증가했다. 또 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 기판(Co촉매)에서 750 °C, 850 °C, 950 °C에 합성된 탄소나노튜브와 SiO_2/Ti 기판(Fe촉매) 850 °C, 950 °C에서 합성된 탄소나노튜브의 거시적 비저항의 온도의존성을 상온에서 6 K 까지의 범위로 측정된 결과 SiO_2 기판의 탄소나노튜브의 비저항 값이 Al_2O_3 기판의 경우보다 더 작음을 확인하였으며 같은 기판을 사용할 경우 합성온도가 높을 수록 비저항이 작았다. 탄소나노튜브 표면의 결함이 더 작은 경우에 수소 저장율이 더 높다는 사실을 고려한다면 SiO_2 기판 950 °C에 합성된 탄소나노튜브가 수소저장에 유리한 구조 및 물성을 나타냄을 확인하였다.

합성온도를 달리하여(750 °C, 850 °C, 950 °C) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ (Co 촉매) 와 SiO_2/Ti (Fe 촉매) 기판에서 수직 배향된 BS-MWNTs를 연구한 결과 수소저장에서 중요한 역할을 할 것이라 예상되는 마디구조(herringbone 구조)가 합성온도가 증가함에 따라 감소하였으며 전기적 특성의 향상에 관한 실험 결과와 마디구조를 전하전도의 장벽으로 간주하고 도입한 모델식과의 비교를 통해 수소저장에 유리한 마디구조는 BS-MWNTs의 전기적 물성을 결정짓는 중요한 요소라는 것을 확인하였다.

SiO_2/Ti (Fe 촉매) 기판으로 하여, 850 °C 와 950 °C의 온도에서 합성된 BS-MWNTs의 직경과 마디 간격을 AFM과 LFM 기법으로 측정하여 합성온도에 따른 변화를 연구하였다. AFM 이미지를 통해 튜브직경과 마디간격을 결정해본 결과 합성온도가 높을수록 마디간격과 직경이 커짐을 확인하였다.

수소저장에 관련하여 전기화학적 방법과 압력차에 의한 체적식 흡착방법을 이용한 수소저장을 비교 연구하였다. 전기화학방법을 이용한 탄소나노튜브 수소저장연구를 위해 in-situ 전기화학 doping EPR 장치를 제작하였다. 탄소나노튜브를 이용 직접적인 수소저장 양을 확인하지는 못했으나 전단계로 기준시료 poly(3-butylthiophene-2,5-dyl)를 사용하여 장치의 동작을 확인하였으며 입력차에 의한 체적식 흡착방법에서는 상온에서 압력을 변화시켜가며 여러 형태의 탄소나노튜브 시료에 저장된 수소저장수율(wt%)을 계산한 결과 herringbone구조인 마디구조를 갖고 있는 BS-MWNTs가 수소저장에 제일 적합한 형태를 지닌 탄소나노튜브 라는 결론을 얻었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구는 탄소나노튜브의 수소저장능력을 이용하여 원자로에서 발생하는 삼

중수소를 저장한다는 개념의 모색으로서 그 의의가 있다. 연구결과, herringbone 구조인 마디구조를 갖고 있는 BS-MWNTs가 수소저장에 매우 적합한 형태를 지닌 탄소나노튜브라는 결과를 얻었다. 수소와 삼중수소는 동위원소로서 화학적 성질이 같으므로 원자로에서의 삼중수소저장에 마디구조를 갖는 BS-MWNT 물질의 활용을 기대할 수 있다. 삼중수소의 저장물질로 금속물질이 많이 활용되어지고 있으나, 금속 수소화물을 제작하는 과정에서 저장용기인 금속물질이 파괴될 수 있으므로 고강도의 안정성 높은 물질의 필요성이 대두되고 있다. 탄소나노튜브를 이용하는 삼중수소저장방법은 삼중수소를 금속에 흡착하여 고밀폐 금속용기에 보관하는 방법보다 이점이 더 많으므로 추가연구가 더 진행된다면 삼중수소의 저장 뿐 아니라 연료전지에 쓰이는 수소저장체 개발이라는 측면에서도 활용이 기대된다.

S U M M A R Y

Nuclear power generation reaches up to 40 % of whole electric power capability in Korea. As long as the alternative energy development does not exist, nuclear power generation is going to increase steadily with increasing demand for electric power. One of the most important issues in related with nuclear power generation is the safe and reliable control of radioactive elements produced during operation. Since heavy water is used in CANDU, tritium treatment is important in CANDU.

In this study, we studied the storage of tritium using carbon nanotube(CNT). This method can drive curtailment of several sack expenses of transport and safety because CNT is lighter, stronger and higher hydrogen storing capacity than typically used alloys for hydrogen storage. Generally, in the case of hydrogen storage study, it is well known that the herringbone structure has a maximum capability of hydrogen storage. Since the multi-walled nanotube(MWNT) has larger diameter and space between carbon layers than single-walled nanotube(SWNT), we attempt the storage of tritium using bamboo-shaped multiwalled carbon nanotube(BS-MWNT) which has herringbone-like structure.

We controlled the structure of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotube by changing compositions. We also studied the property of BS-MWNT according to the structure change. The relationship between the nanotube structure and the hydrogen storage property and capability was studied. It is found that BS-MWNT has the most suitable structure.

CONTENTS

Chapter 1	Overview of the R&D project	1
1.1.	Objectives	1
1.2.	Necessities	1
1.2.1.	Technological aspect	1
1.2.2.	Economical and industrial aspect	3
1.2.3.	Social and cultural aspect	3
1.3.	Extents and scopes	4
Chapter 2	Domestic and international R&D status	5
Chapter 3	R&D contents and results	12
3.1.	Theoretical and experimental methods	12
3.2.	R&D contents	12
3.2.1.	Study of physical property of carbon nanotube	12
3.2.1.1.	Fabrication and resistivity measurement of the CNT	13
3.2.1.2.	Conduction mechanism of BS-MWNTs	18
3.2.1.3.	Structure control under diverse growing conditions	18
3.2.2.	Study of hydrogen storage comparison	18
3.2.2.1.	Electrochemical method	18
3.2.2.2.	Volume adsorption method due to pressure differences	21
3.3.	R&D results	21
3.3.1.	Results of physical property of carbon nanotube	21
3.3.1.1.	Fabrication and resistivity measurement of CNT	21
3.3.1.2.	Conduction mechanism of BS-MWNTs	30
3.3.1.3.	Structure control under diverse growing conditions	32
3.3.2.	Results of hydrogen storage comparison	37

3.3.2.1. Electrochemical method	37
3.3.2.2. Volume adsorption method due to pressure differences	37
3.3.3. Lists of R&D results(publication, presentation, etc)	42
Chapter 4 Achievements and contributions	43
Chapter 5 Plans of practical uses and applications	46
Chapter 6 References	47

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	1
1절. 연구개발의 목적	1
2절. 연구개발의 필요성	1
1. 연구개발의 기술적 측면	1
2. 연구개발의 경제·산업적 측면	3
3. 연구개발의 사회·문화적 측면	3
3절. 연구개발의 범위	4
제 2 장 국내·외 기술개발 현황	5
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	12
1절. 연구개발의 이론적, 실험적 접근방법	12
2절. 연구내용	12
1. 탄소나노튜브의 물성 연구	12
가. 탄소나노튜브의 합성과 비저항측정	12
나. BS-MWNTs의 전도 메커니즘 연구	13
다. 성장조건에 따른 마디구조 제어 연구	18
2. 수소저장 비교연구	18
가. 전기화학적 방법	18
나. 압력차에 의한 체적식 흡착방법을 이용한 수소저장 비교연구	18
3절. 연구결과	21
1. 탄소나노튜브의 물성 연구결과	21
가. 탄소나노튜브의 합성과 비저항측정 결과	21
나. BS-MWNTs의 전도 메커니즘 연구결과	30
다. 성장조건에 따른 마디구조 제어 연구결과	32
2. 수소저장 연구결과	37

가. 전기화학적 방법의 결과	37
나. 압력차에 의한 체적식 흡착방법을 이용한 수소저장 비교연구결과	37
3. 연구결과물 목록	42
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 관련 분야에의 기여도	43
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	46
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술정보	47

제 1 장 연구개발과제의 개요

1절. 연구개발의 목적

1970년대 이후 국가경제발전에 따라 에너지수요가 급격히 팽창하였으며 화석 에너지자원이 절대적으로 부족한 현실에서 원자력발전이라는 에너지수급방법에 크게 의존하게되었다. 우리나라는 이미 전체 전력 소비량 중 40 % 이상을 원자력발전소에서 생산하여 공급하고 있으며 원전 운영능력을 나타내는 이용률도 지속적으로 향상되어 95년의 경우 세계 평균보다 15.7 %나 높은 87.3 %로서 미국 다음의 저렴한 전기요금의 혜택과 함께 국내기업의 국제 경쟁력 향상에도 크게 기여하고 있어 이제 명실상부한 원자력기술을 보유한 기술선진국으로 도약하고 있다. 그러나 원자력발전에 따른 안전문제 역시 중요하게 대두되고있는데, 특히 중수로의 중수를 감속재 및 냉각재로 사용하기 때문에 삼중수소가 다량으로 생성된다. 현재 국내에서는 중수로형 원자로가 월성부지에서 운전 중에 있으며 운용과정에서 삼중수소가 발생하고있다. 이에 따라 삼중수소와 관련된 안전사고의 발생위험이 있으며 1999년에는 월성 3호기에서 대기중 삼중수소 정상방출치의 100 배에 달하는 삼중수소의 누출사고가 발생했다. 중수로보다는 덜 하지만 경수로에서도 재처리 공정수에서 삼중수소가 발생하고 있으며 이 역시 제거할 필요가 있다. 따라서 중수를 비롯한 원자로내 감속 및 냉각재에서 삼중수소를 효과적으로 분리하고 저장하는 기술의 다각적인 개발이 시급하다.

2절. 연구개발의 필요성

1. 연구개발의 기술적 측면

월성에서 중수를 감속재 및 냉각재로 사용하는 중수로의 1차계통에서 삼중수소가 생성된다. 고리, 영광, 울진 등의 경수로에서도 중수로보다는 덜 하지만 재처리 공정수에 미량의 삼중수소가 포함되어 있으며 이 역시 제거할 필요가 있다. 따라서 중수 및 재처리공정수에서 보다 안전하고 효과적으로 삼중수소를 분리하고

저장하는 기술의 개발이 요구된다.

삼중수소의 저장물질은 외부로부터의 충격에 강해야하며 저장된 삼중수소를 쉽게 외부에 방출하지 않아야 한다. 기존의 방법에서는 주로 금속표면에 삼중수소를 흡착시키는 기술을 택해왔다. 그러나 금속 수소화물을 제작하는 화학반응은 상당한 열을 발생하는 발열반응이며, 고온으로 가열할 경우에는 수소가 다시 분리되어 나오는 가역반응이다. 따라서 분리되어 나온 삼중수소 또는 부산물은 저장용기의 안전 등에 위협이 되므로 이를 방지할 수 있는 안전한 용기의 설계가 필요하다.

본 과제에의 연구 대상인 탄소 나노튜브는 뛰어난 수소 저장능력을 가지고 있다. 비록 삼중수소의 저장에 대한 연구자료는 국내외적으로 빈약하기는 하지만, 수소와 삼중수소는 동위원소로서 서로 다른 중성자의 수를 갖지만 동일한 전자의 수를 갖는다. 물질의 화학적 성질은 전자에 의해 좌우되기 때문에 탄소 나노튜브는 삼중수소의 저장물질로 사용될 수 있다. 탄소 나노튜브는 금속보다 훨씬 가벼우면서도 금속보다 훨씬 뛰어난 강도를 가지고 있으며 화학적으로도 안정하고 높은 전도도를 가지고 있다. 더욱이 다양한 형태의 구조를 만들어낼 수 있기 때문에 차후 저장능률이 훨씬 더 좋은 구조를 만들어 낼 수도 있다.

탄소나노튜브의 역사는 비교적 짧지만 1997년도 세계과학계의 10대 중요연구 과제에 선정될 만큼 최근 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있는 분야이다. 이는 탄소나노튜브가 다양한 물성을 제공하고 그와 함께 메모리소자, 전자소자 등의 분야에 무한한 응용가능성을 제공하고 있기 때문이다. 현재 탄소나노튜브는 전세계적인 발전추세로 보아, 향후 고부가가치를 창출할 수 있는 첨단전자정보산업에 이용될 원천과학기술분야이다. 지금까지는 수소저장능력에 관한 한 탄소나노튜브를 연료전지로 활용하려는 연구가 대부분이었다. 하지만 본 연구에서는 이 수소저장능력을 이용하여 원자로에서 발생하는 삼중수소의 저장기술 발전에 기여하고 이 연구를 통해 얻어진 결과는 연료전지의 개발에도 유용할 것이다. 탄소나노튜브를 이용한 삼중수소 저장 연구는 전 세계에서 경쟁적으로 연구하고 있는 탄소나노튜브 분야에서 선두고지를 점령하는 계기를 제공할 것이다.

2. 연구개발의 경제·산업적 측면

국내에서 원자력 발전이 전력생산에서 차지하는 비중은 40 %를 넘고있으며 대체에너지 개발 등의 뚜렷한 대안이 없는 한 전력수요의 증가와 함께 원자력 발전의 수요도 지속적으로 증가하게 될 것으로 보인다. 하지만 원자로에서 나오는 방사능의 안전하고 효과적인 분리, 처리, 저장에는 막대한 환경비용이 소요된다. 삼중수소의 분리 및 저장 역시 예외가 될 수 없다. 탄소나노튜브를 사용하여 삼중수소를 저장하는 방법이 실용화된다면, 수송과 안전관리 측면에서도 상당한 부대비용의 절감을 유도할 수 있다. 더욱이 탄소나노튜브를 이용한 삼중수소 저장 연구의 결과는 탄소나노튜브를 이용한 연료전지 개발 분야에서도 그대로 이용될 수 있으므로 경제적 및 산업적 측면의 파생효과도 클 것이다.

3. 연구개발의 사회·문화적 측면

원자력의 사용은 국민들의 정서와 밀접한 관련을 가지고 있으며 일반국민들은 정서적으로 원자력 시설로부터 나오는 방사능에 대한 두려움을 가지고 있다. 그 결과로 80년대 초에 지정고시된 9개의 신규핵발전소후보지는 강한 반대운동으로 인해 기존 핵발전소 인근지역 1곳을 제외한 8곳이 백지화되었다. 더욱이 1999년 발생한 월성에서의 삼중수소 방출 사건으로 인하여 중수로의 안전에 대한 국민들의 의문은 더욱 커져 있는 상태이며 이는 원자력 산업의 추진에 부정적인 영향을 나타내고 있다. 따라서 안전한 삼중수소의 분리 및 저장 기술의 개발에 대한 필요성이 더욱 증대되고 있다.

전 세계의 연구자들이 경쟁적으로 연구하고 있는 탄소나노튜브는 폭넓은 응용 가능성을 보이고 있는데 이를 원자로에서 나오는 방사능 물질의 처리에 활용함으로써 이 분야의 응용 영역을 더욱 넓힐 수 있고 10^{-9} m이하의 극미세영역을 다루는 나노세계를 학문적으로 이해하는데 커다란 기여를 할 수 있을 것으로 기대한다.

3절. 연구개발의 범위

중수로형 원자력발전소에서 발생하는 삼중수소를 분리하여 저장하는 방식으로는 주로 금속에 삼중수소를 흡착시키는 방법이 연구되어져 왔다. 흡착된 삼중수소는 쉽사리 금속을 이탈하지 못하기 때문에 장기저장을 위한 유용한 수단이다. 수소화 금속(metal hydrides)에 수소를 흡착시키기 위해서는 금속의 종류에 따라 섭씨 수백도 정도의 온도범위와 10 기압 내외의 압력이 요구되어지는 것으로 알려져 있다. 이들은 상온과 상압에서 수소흡착이 쉽지 않다는 단점이 있는데 이런 단점으로 인하여 고도의 밀폐도를 갖는 용기를 설계하려는 연구들이 있다.

본 연구에서 삼중수소의 저장에 응용하려는 탄소 나노튜브(carbon nanotube : CNT)는 탄소가 취하는 여러 가지 형태의 하나로서 1991년에 일본전기회사(NEC) 부설연구소의 이지마박사에 의해 보고되었다. 탄소나노튜브는 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소구조로서 속이 빈 섬유 혹은 실린더와 같은 모양을 갖고 있다. 이것을 나노튜브라고 부르는 이유는 그 튜브의 직경이 보통 1 나노미터(10억분의 1 미터) 정도로 극히 작기 때문이다. CNT는 구조적으로 많은 공간을 가지고있는데 이 공간에 수소를 저장하려는 연구가 현재 전 세계적으로 진행되고 있다. 특히 연료전지에 응용하기 위해 많은 연구가 진행되고있는데 탄소나노튜브의 수소저장에서 중요한 연구점은 수소저장량이 극대화되는 나노튜브의 구조를 밝히는 일이다. 본 연구에서는 여러 가지 형태의 탄소나노튜브를 합성하고 수소저장을 위한 구조의 분석과 전기적 특성을 분석하여 높은 수소저장율을 가질 수 있는 탄소나노튜브의 형태와 전기적 물성 그리고 형태에 따른 수소저장율을 연구하였다.

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

중수로에서 발생하는 삼중수소의 분리 및 저장에 관한 필요성은 상당기간 인식되어져 왔고 근래에 들어서는 월성원전의 중수 누출 사고와 겹쳐서 급격히 중요성이 부각되어 국내에서도 2005년 이후 월성원자력발전소 부지내에 삼중수소제거 시설(TRF)이 건설 될 예정이다.

기존의 삼중수소 처리 방식은 흡착제와 촉매를 이용하는 방법이 있는데 대기 중에 미량으로 존재하는 삼중수소의 경우에는 silicagel 혹은 활성alumina등의 흡착제를 사용하면 어느 정도 제거가 가능하다. 중수에 포함되어 있는 삼중수소의 경우에는 촉매를 사용하여 제거하는 방식이 사용되어 왔으며 주로 일본에서 수입된 촉매를 사용하였으나 최근에는 국내에서도 다공질 촉매를 개발하는 성과를 거두었다.

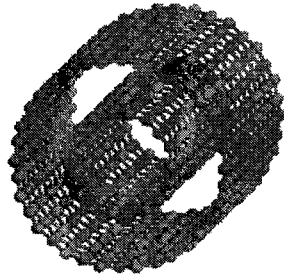
분리된 삼중수소의 저장방식으로는 주로 금속에 삼중수소를 흡착시키는 방법이 연구되어져 왔다. 흡착된 삼중수소는 쉽사리 금속을 이탈하지 못하기 때문에 장기저장을 위한 유용한 수단이다. 수소화금속(metal hydride)에 수소를 흡착시키기 위해서는 금속의 종류에 따라 섭씨 수백도 정도의 온도범위와 10 기압 내외의 압력이 요구되어지는 것으로 알려져 있다. 이들 수소화금속의 수소저장능력은 1~10 wt %정도이다[1]. 이들은 상온과 상압에서 수소흡착이 쉽지 않다는 단점이 있는데 이런 단점으로 인하여 고도의 밀폐도를 갖는 용기를 설계하려는 연구들이 있으며 국내에서도 과학기술부 원자력연구개발 중장기사업의 일환으로 한국원자력연구소의 핵화학연구팀에서 티타늄에 삼중수소를 고온흡착시켜 고진공용기에 보관하는 방법이 개발되었다. 이러한 종래의 방식과달리 본 연구에서는 탄소나노튜브에 중수소를 저장하는 것이므로 중수소저장법에 있어 새로운 아이디어를 제시하였다.

본 연구에서 삼중수소의 저장에 응용하려는 탄소 나노튜브(carbon nanotube : CNT)는 탄소가 취하는 여러 가지 형태의 하나로 탄소는 지구상에서 흑연 및 다이아몬드의 두 가지 결정형태로 존재하여 오랜 세월동안 인류와 친숙하게 지내온 물질이다. 1985년 축구공 모양을 가진 탄소 분자 C₆₀(탄소원자 60개가 모인 것 : 풀러린)가 처음 발견된 이래 전세계의 많은 연구소에서는 새로운 구조의 탄소를 합성하기 위한 연구가 진행되고있다. 일본전기회사(NEC) 부설연구소의 이지마박사는 이러한 연구에 골몰하던 중 1991년에 우연히 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소구조가

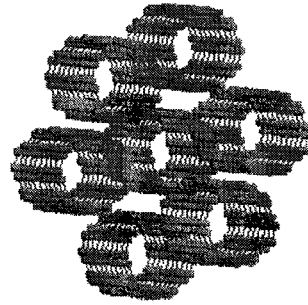
형성된 것을 전자현미경을 통해 확인하였고 이 사실을 세계적인 과학학술지인 Nature에 보고하였는데, 이것이 탄소나노튜브의 시작이다[2].

탄소나노튜브에서 하나의 탄소원자는 3개의 다른 탄소원자와 결합되어 있고 육각형 벌집 무늬를 이룬다. 만약 평평한 종이 위에 이런 벌집 무늬를 그린 후 종이를 둥글게 말면 나노튜브 구조가 된다. 즉 나노튜브 하나는 속이 빈 섬유 혹은 실린더와 같은 모양을 갖고 있다. 이것을 나노튜브라고 부르는 이유는 그 튜브의 직경이 보통 1 나노미터(10억분의 1 미터) 정도로 극히 작기 때문이다. 앞서 기술한 바와 같이 종이에 그린 벌집무늬를 어느 각도로 말 것인가에 따라서 탄소나노튜브는 금속과 같은 전기적 도체(Armchair 구조, Chiral 구조의 1/3, Zigzag 구조의 1/3)가 되기도 하고 반도체(Chiral 구조의 1/3, Zigzag 구조의 2/3)가 되기도 한다. 또한 반도체 나노튜브의 경우 에너지 밴드갭이 직경에 반비례하는 특성을 갖는다. 즉 탄소나노튜브의 경우, 전기적 물성이 나노튜브의 구조에 따라 결정되어지는 특성을 갖는다[3]. 그 형태의 구분은 어떻게 말려있는가에 따라서 단일벽 나노튜브(Single-wall Nanotube), 다중벽 나노튜브(Multi-wall Nanotube), 다발형 나노튜브(Rope Nanotube)로 구분하기도 한다[3]. 다음의 그림 1에 탄소나노튜브의 여러 가지 형태를 제시하였다.

탄소재료를 수소저장체로 사용하려는 시도는 1970년대 흑연에 알칼리 금속을 도핑하면 수소저장량이 현저하게 증가한다는 사실이 밝혀지면서부터이다[4]. 그러나 수소저장합금에 비해 저장량이 작았기 때문에 그 후로 많은 연구가 진행되지 못하였다. 그러나 수소저장합금은 금속이므로 그 무게가 작지 않으며 수소의 반복적인 흡착 및 탈착에 의해 금속이 미분화되는 등의 문제점이 있다. 이에 비하여 탄소나노튜브는 무게가 가벼울 뿐만 아니라 섬유 내에 수소를 저장할 수 있는 공간이 많아서 단위 질량당 전하 저장능력이 뛰어나다. 또 탄소나노튜브는 구조가 안정하여 수명이 길다는 장점도 갖고 있다. 그러므로 가볍고 안전하면서도 수소저장용량이 큰 탄소재료를 이용한 수소저장 연구는 계속되어 진행되어왔다. 나노튜브의 수소저장능력은 주로 연료전지의 개발이라는 목적에서 연구되어져 왔다. 탄소나노튜브의 수소저장은 1997년 미국 IBM의 Bethune등에 의해 처음 시도되었고 [5], 미국 Department of Energy(DOE)의 수소저장계획에 의하면 적어도 6.5 wt %의 수소저장능력을 가져야 충분히 상업적 가치가 있는 것으로 평가되고있다. 연료전지는 가능한 한 수소저장용량을 증가시켜야 하는데 탄소나노튜브의 빈 공간을

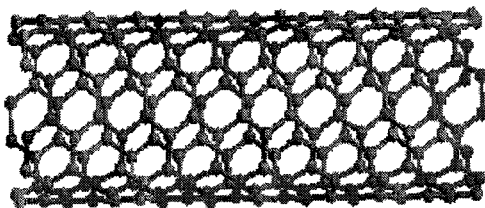


Multi-wall Nanotube

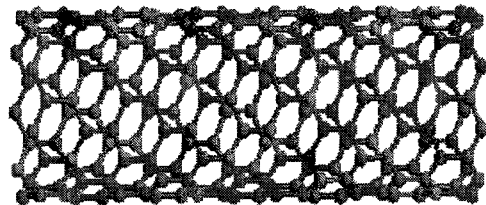


Nanotube Rope

Arm-chair structure



Zigzag Structure



Single-wall Nanotube

그림 1. 탄소나노튜브의 여러 형태.

이용하여 수소를 저장하면 이 한계를 극복할 수 있을 것으로 예상되고 있으며 이 문제는 삼중수소의 저장에서도 동일한 개념으로 적용된다.

탄소나노튜브에 수소를 저장하는 대표적인 방법은 고압으로 수소를 흡착시키는 방법이다. 이는 다음의 그림 2에 도식적으로 묘사되어져 있다. 이러한 방법은 10 MPa이상의 고압을 요구하지만 수소의 저장량이 극대화되는 장점이 있다. Rodrigueze등이 herringbone 구조의 탄소나노섬유(Graphite Nano Fiber)를 이용하여 298 K의 온도, 11.35 MPa의 압력에서 최대 수소저장능력이 67.55 wt %임을 발표한 바 있다[6]. 또 다른 방법은 화학전지를 만들어서 수소를 저장하는 것이다. 이 방법은 그림 3에 묘사되어져 있다. 수소저장능력은 다소 떨어져 1~2 wt %이지만 고압법과 비교하면 상당히 수월한 저장방법이라는 장점이 있다. 그러나 기존의 수소화금속의 수소저장능력에 비해 낮은 수치이므로 연구가 더 필요한 방법이다. 수소의 저장량을 측정하는 방법으로는 Temperature-Programmed Deposition(TPD)와 Thermo-Gravimetry(TG) 등의 열분석 장치를 이용하거나 전기화학적 방법인 C-V 측정(전기용량-전압)이 이용되어져 왔으나 측정되어진 연구 결과에 대해 많은 논쟁이 발생하는 등, 정확한 측정이 어려워 저장된 수소의 양을 정확하게 측정하기 위해서는 더욱 획기적인 방법을 필요로 하고 있다.

탄소나노튜브의 수소저장에서 중요한 연구는 저장량이 극대화되는 나노튜브의 구조를 밝히는 일이다. Rodrigueze 그룹의 결과를 보면 herringbone 구조(나노튜브의 축방향과 graphite 면방향이 일치하거나 수직이지않고 어떠한 각도를 갖고 쌓여있는 구조)의 경우에 탄소나노튜브의 수소저장량이 최대임을 제시하고있다. 또한 흑연의 경우 알칼리금속을 도핑하여 층간격(3.4 Å)을 더 넓히면 수소저장량(수소의 동역학적 반경은 약 2.9 Å)이 증가된다. 탄소나노튜브, 흑연의 경우에서와 같이 탄소나노튜브의 구조제어를 통한 수소저장 연구는 활발히 연구되어 지고 있으나, 국내외적으로 아직 명확하게 수소저장량이 극대화되는 구조를 밝히지는 못하고 있다. 탄소나노튜브의 연구에 있어서의 문제점은 수소가 탄소나노튜브의 어느곳에 저장되는지 아직 정확히 알지 못한다는 점이고, 궁극적으로 탄소나노튜브 자체의 물성 조차 아직 연구 중에 있어서 정확하게 밝혀진바 없는 것이 현실이다.

본 연구과제에서는 herringbone 구조와 비슷한 마디 구조를 가진 Bamboo-Shaped Multiwalled Carbon Nanotube (BS-MWNT)에서의 수소저장을 시도하였다. 우선 수소

저장연구 이전 단계로 합성 조건을 달리하여 BS-MWNT의 구조(특히 마디구조)를 제어한 뒤 구조 변화에 따른 물성 변화를 연구한 다음, 이러한 구조 및 물성 변화와 수소저장 능력과의 관계를 연구하였다. 그 결과 herringbone구조인 마디구조를 갖고 있는 BS-MWNT가 수소저장에 제일 적합한 형태를 지닌 탄소나노튜브라는 결론을 얻었다. 본 연구에서는 중수소저장법에 관해 탄소나노튜브의 이용이라는 새로운 개념을 제시하였으며 이와 같이 분석된 BS-NWNT구조에 대한 이해를 바탕으로 다각적이고 심도있는 연구가 진행된다면 그 응용에 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다.

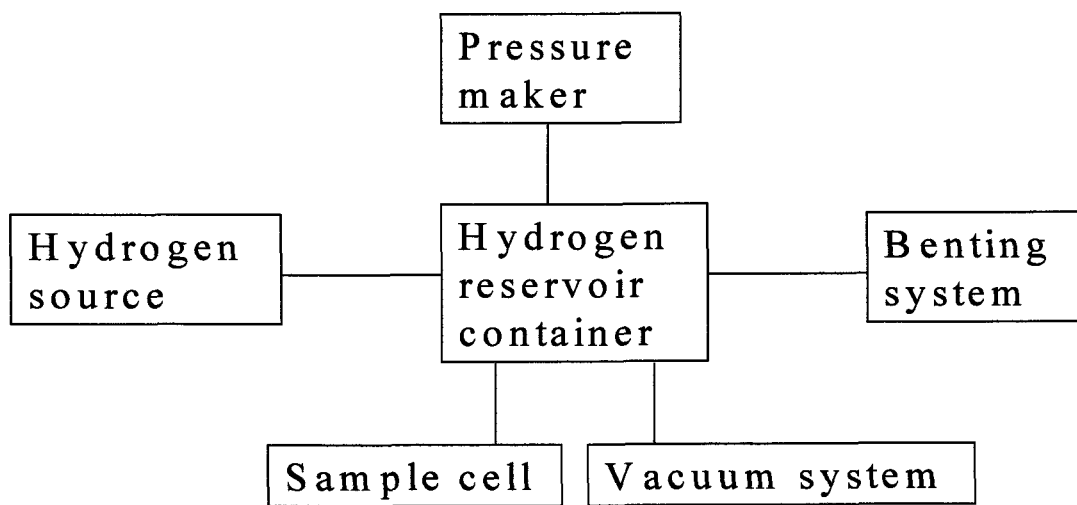


그림 2. 고압을 이용한 수소 흡착방법의 모식도.

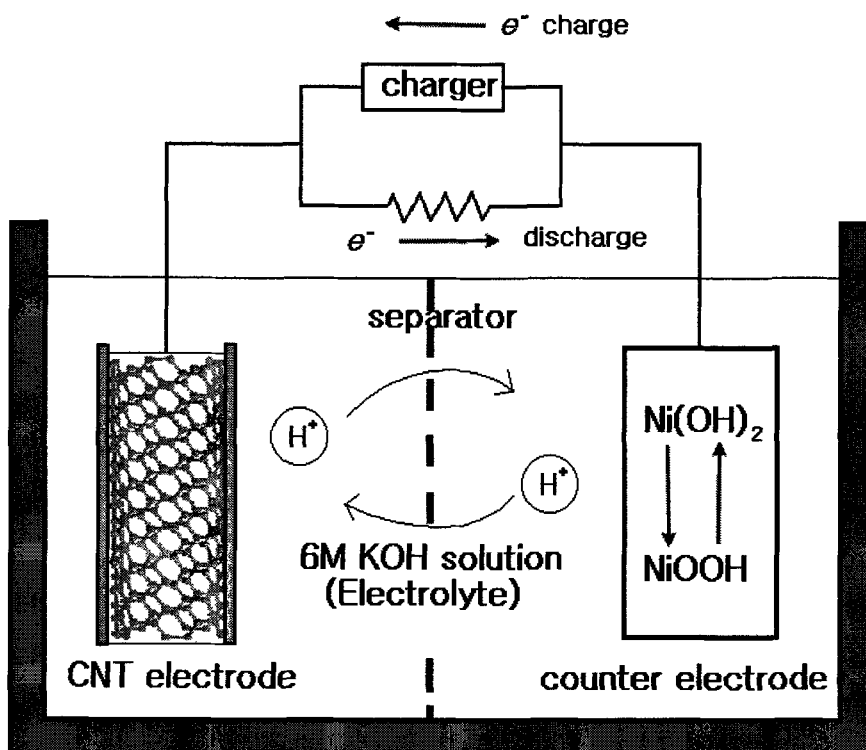


그림 3. 화학전지를 이용한 수소 저장 방법.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1절. 연구개발의 이론적, 실험적 접근방법

일반적으로 탄소나노섬유에서의 수소저장연구의 경우 herringbone 구조(나노튜브의 축방향과 graphite 면방향이 일치하거나 수직이지 않고 어떠한 각도를 갖고 쌓여 있는 구조)의 경우에 탄소나노튜브의 수소저장량이 최대라고 알려져 있다. 또한, 탄소나노튜브의 경우 단일벽 탄소나노튜브 보다 다중벽 탄소나노튜브의 경우가 반경도 크고 흑연층 사이의 공간도 존재하므로 수소저장을 시도해 볼 수 있다. 본 연구에서는 herringbone 구조와 비슷한 마디 구조를 가진 Bamboo-Shaped Multiwalled Carbon Nanotube (BS-MWNT)에서의 수소저장을 시도하였다. 우선 수소저장연구 이전 단계로 합성 조건을 달리하여 BS-MWNT의 구조(특히 마디구조)를 제어한 뒤 구조 변화에 따른 물성 변화를 연구한 다음, 이러한 구조 및 물성 변화와 수소저장 능력과의 관계를 연구하였다. 먼저 BS-MWNTs 물성에서 마디구조(herringbone구조)가 갖는 영향에 대해서 conduction mechanism의 관점에서 연구를 하였으며 효과적 수소저장을 위해 단위 길이 당 보다 많은 마디구조를 갖는 BS-MWNTs의 성장조건에 대하여 Scanning Probe Microscopy(SPM) 방법으로 연구하였다. 연구최종단계에서 Single Walled Carbon Nanotube(SWNT), Multi Walled Carbon Nanotube(MWNT), BS-MWNT 들의 수소저장능력을 압력차에 의하여 수소를 흡착시키는 ‘압력차에 의한 체적식 흡착방법’으로 비교 연구하였다.

2절. 연구내용

1. 탄소나노튜브의 물성연구

가. 탄소나노튜브의 합성과 비저항측정

화학기상증착법으로 합성온도를 달리하여 (750 °C, 850 °C, 950 °C) Al₂O₃/Ti(Co 촉매) 와 SiO₂/Ti(Fe 촉매) 기판에서 수직 배향된 BS-MWNT를 합성하였다(그림 4). SEM

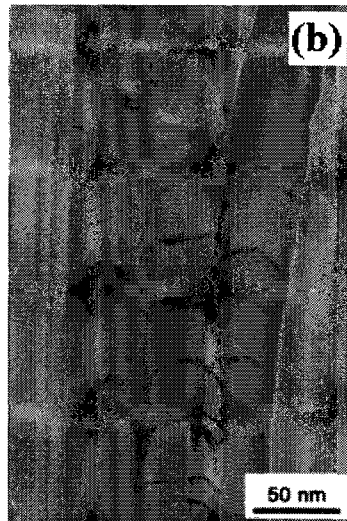
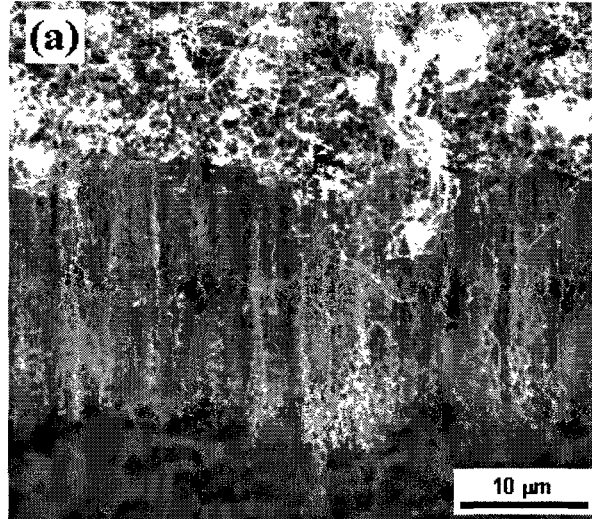


그림 4. (a) 합성온도 750°C, Al₂O₃/Ti (Co 촉매) 기판에서 수직 배향된 BS-MWNT. (b) bamboo 마디 구조.

(Scanning Electron Microscope), SPM(Scanning Probe Microscopy)을 이용하여 구조물성을 분석하였고, 상온에서 6 K 까지 온도범위에서 시료의 거시적 비저항 측정을 통해 구조에 따른 전기적 물성을 연구하였다. 거시적 비저항 측정의 모식도는 그림 5의 (c)와 같다. Al₂O₃ 와 SiO₂ 기판에 1 μm 두께로 열증착된 Ti를 하부전극으로 하고 수직 배향된 CNT 상부에 고르게 바른 silver paste [그림 5(a),(b)]를 상부전극으로 하여 4가닥의 gold wire를 연결하여 거시적 비저항을 측정하였다.

나. BS-MWNTs의 전도 메커니즘연구

BS-MWNTs의 마디구조(herringbone 구조) 부분의 TEM 사진을 살펴보면 불연속적인 흑연 면이 존재함을 알 수 있다(그림 6). 즉 BS-MWNTs는 마디구조라는 구조 특징 때문에 연속적인 흑연면 영역(continuous graphite sheets region: A) 과 불연속적인 흑연면 영역(discontinuous graphite sheets region: B)이 존재하고 연속적인 흑연면에서는 전하의 전도가 쉬우나 불연속적인 영역에서는 전하의 전도가 방해될 것이다. 그러므로, quasi-1D metal에서의 전하 전도를 나타내는 식과 metallic 한 영역에서 또 다른 metallic 한 영역으로 열적요동에 의해 에너지장벽을 넘어 전도가 일어나는 식의 합으로 표현되는 Heterogenous conduction model [7-9]식에 합성온도를 달리하여 (750 °C, 850 °C, 950 °C) Al₂O₃/Ti(Co 촉매) 와 SiO₂/Ti(Fe 촉매) 기판에서 수직 배향된 BS-MWNTs의 온도에 따른 비저항의 거동을 맞추어, 마디구조가 전기전도 메커니즘에 어떠한 영향을 주는 지 알아보았다.

$$\rho = \rho_m \exp(-T_m/T) + \rho_t \exp(T_C/(T + T_S)) \quad (\text{식 1})$$

ρ_m : Resistivity parameter in metal(include geometric factors)

ρ_t : Resistivity parameter by thermal activated hopping transport
(include geometric factors)

T_m : The temperature corresponding to the $2k_F$ wavevector that spans the Fermi surface

T_C : The temperature below which the conduction is dominated by the charge carrier tunneling through the barrier

T_S : The temperature above which the thermally activated conduction over the barrier begins to occur.

식 1은 heterogenous conduction model을 나타낸다. 첫 항은 quasi-1D metal에서의 전도를 나타내고, 둘째 항은 열적요동에 의해 에너지장벽을 넘는 전도[5]를 나타낸다.

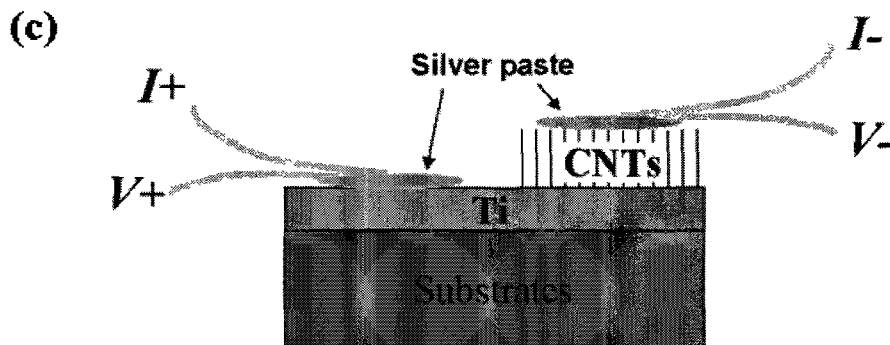
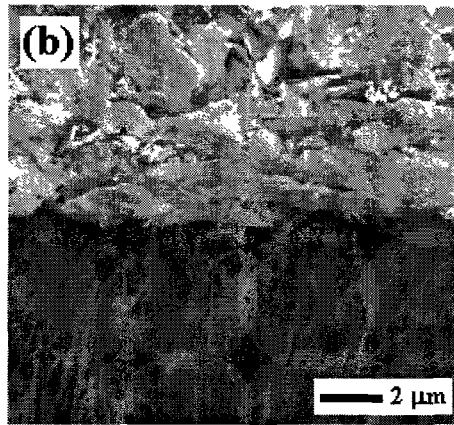
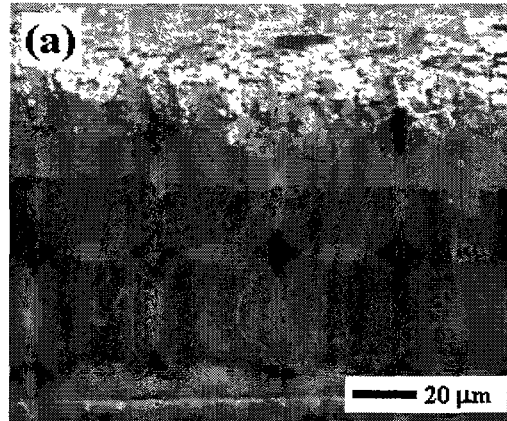


그림 5. (a), (b) 균일하게 도포된 silver paste 모습 - 전극으로 사용가능 함을 알 수 있다. (c) 4단자 저항측정 모식도.

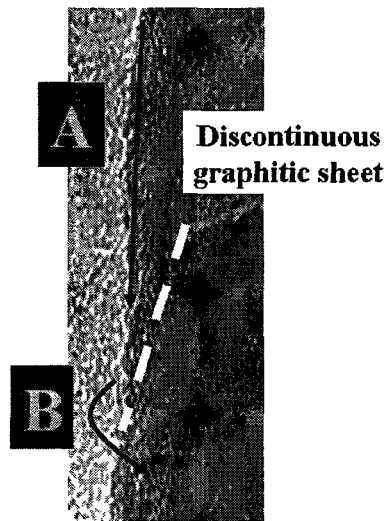
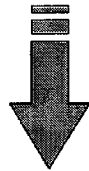
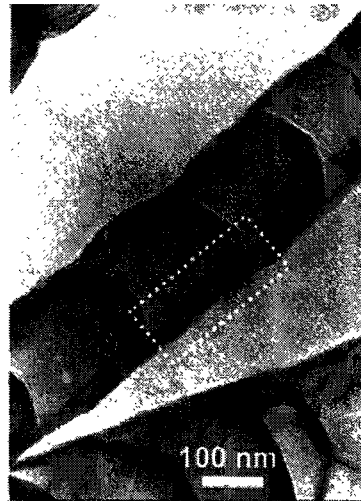


그림 6. BS-MWNTs의 전하전도 메커니즘. (A: intra-sheet conduction, B: inter-sheets conduction.) 마디부분에 불연속적인 흑연면 부근에서 전하 전도 방식이 달라진다.

다. 성장조건에 따른 마디구조 제어 연구

탄소나노튜브 수소저장에 있어서 중요한 요소인 마디구조와 튜브직경이 합성온도를 달리하여 제어 가능한지 SPM 분석을 통하여 연구하였다. SPM기법 중 표면의 높낮이만을 반영하는 Atomic Force Microscopy(AFM) 기법과는 달리 탐침의 기울기변화를 이미징하는 Lateral Force Microscopy(LFM) 기법[11]은 표면의 높낮이 변화뿐만 아니라 표면상태(탐침이 끌리는 정도)의 차이도 이미지에 반영되므로, BS-MWNTs의 마디부분 표면구조(그림 7)를 고려하면 AFM image에 LFM image를 보완하는 것이 BS-MWNTs의 직경과 마디를 관찰하기 좋은 방법이다.

SiO₂/Ti (Fe 촉매) 기판으로 하여, 850 °C 와 950 °C의 온도에서 합성된 BS-MWNTs의 직경과 마디 간격을 AFM과 LFM 기법으로 측정하여 합성온도에 따른 변화를 연구하였다.

2. 수소저장비교연구

가. 전기화학적방법

탄소나노튜브 수소저장 확인방법인 전기화학법의 경우 저장되는 양이 작고, charge -discharge 상태로 가역적으로 변하므로 수소저장에 따른 실시간 연구를 필요로 한다. 이에 실시간 연구수단으로 전자상자성공명(EPR) 방법을 사용할 수 있도록, in-situ 전기화학 doping EPR 장치를 제작하였다. 전도성 고분자인 polythiophene 계열 고분자를 기준시료로 하여 장치의 동작을 확인하였다.

나. 압력차에 의한 체적식 흡착방법을 이용한 수소저장 비교 연구

탄소나노튜브의 수소저장능력 비교를 위해 SWNTs, MWNTs, BS-MWNTs 세 종류의 탄소나노튜브에 대하여 비교 연구하였다. 특히 BS-MWNTs의 경우 수소저장에 유리하다고 판단되는 마디구조(herringbone 구조)를 많이 갖고있다. 기상합성법으로 합성된 BS-MWNTs(그림 8)로 수소저장 능력을 연구하였다.

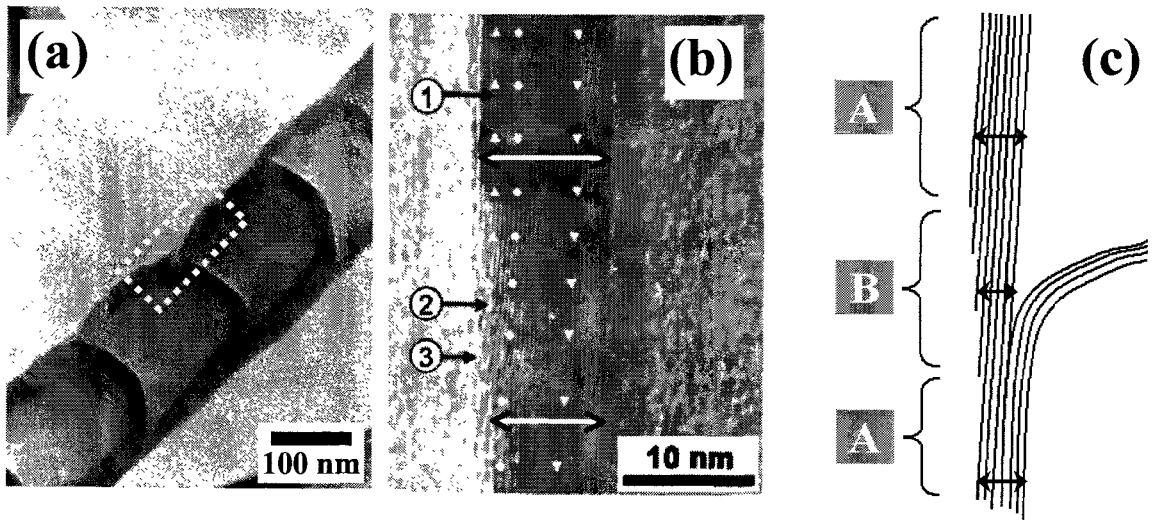


그림 7. (a)그림의 점선안쪽에 해당하는 (b)BS-MWNT의 마디부분의 표면상태 및 (c)그에 따른 모식도. 마디부근에 불연속적인 흑연 면이 존재하므로 표면상태가 다르고 (A,B의 경계부분), 흑연면의 두께도 다를 수 있다.



그림 8. 기상증착법으로 합성된 BS-MWNTs.

여러 형태의 탄소나노튜브의 수소저장능력 비교 연구를 위해 압력차에 의한 체적 흡착방법을 도입하였다(그림 9). 수소저장량의 계산은 다음과 같은 방법으로 이루어진다. Reservoir와 sample공간의 체적 (V_R , V_S)은 측정을 통해 알고 있는 상태이다. 먼저 불순물들로 인한 영향을 없애기 위해 10^{-7} torr 까지 진공을 유지한 후, 수소 가스 밸브를 열어 reservoir에 수소가스를 채운다. 가스밸브를 잠근 뒤 (이 때, 수소는 reservoir에만 채워지게 된다.) 압력계이기로 압력 (P_1)을 측정한다.

$$P_1 V_R = n_1 R T \quad (\text{식 2})$$

P_1 : reservoir의 압력

V_R : reservoir의 체적

n_1 : 흡착 전 수소의 몰수

R : specific gas constant

T : 절대온도

식에서 P_1 , V_R , T , R 값을 알고 있으므로 n_1 을 구한다.

압력계이기가 안정화되면 sample 밸브를 열어서 reservoir와 sample 영역이 등압조건이 되게 한 다음 그때의 압력 (P_2)을 측정한다.

$$P_2 V_R + P_2 V_S = n_2 R T \quad (\text{식 3})$$

P_2 : reservoir와 sample영역의 등압조건에서의 압력

V_R : reservoir의 체적

V_S : sample영역의 체적

n_2 : 흡착 후 수소의 몰수

식에서 P_2 , V_R , V_S , T , R 값을 알고 있으므로 n_2 를 구한다. 두 식으로부터 sample에 흡착된 수소의 몰수 ($n_1 - n_2$)를 계산할 수 있다. 상온에서 SWNT, MWNT, BS-MWNT 세 시료에 대한 수소저장능력을 비교연구 하였다.

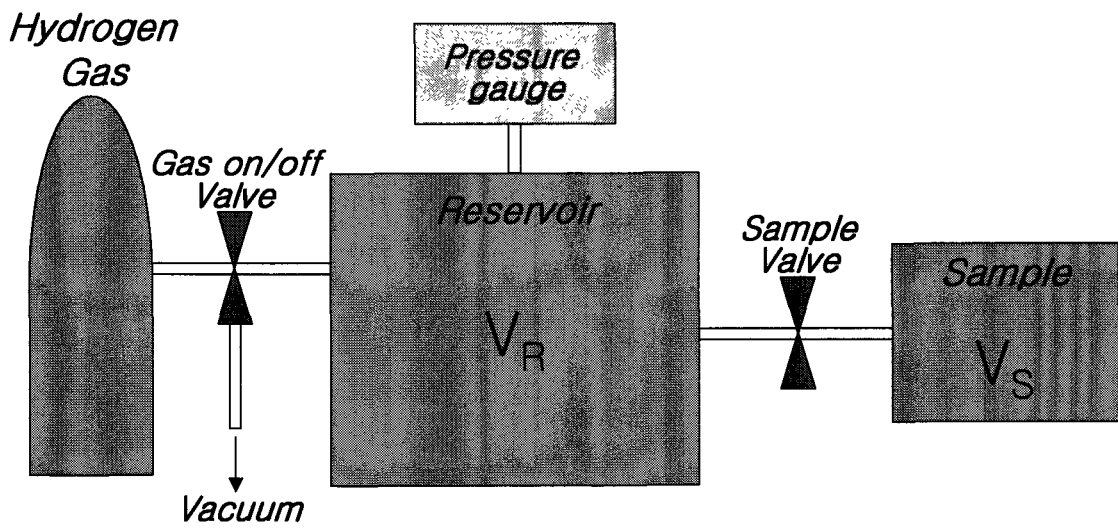


그림 9. 압력차에 의한 체적식 수소저장 방법 모식도.

3절. 연구결과

1. 탄소나노튜브의 물성 연구결과

가. 탄소나노튜브의 합성과 비저항 측정결과

SPM 기법인 AFM(Atomic Force Microscopy), LFM(Lateral Force Microscopy)을 사용하여 Al_2O_3 와 SiO_2 기판에서 성장된 BS-MWNT의 마디구조 및 나노튜브의 직경을 측정하였다(그림 10,11). 그림 10을 보면 SiO_2 기판에서 성장된 나노튜브의 표면이 Al_2O_3 기판에서 성장된 나노튜브표면 보다 더 균일한 흑연면을 갖고있음을 알 수 있다. 또한 SiO_2 기판에서 탄소나노튜브의 마디구조가 존재함을 알 수 있다. 그림 11, 12에서의 AFM 사진을 비교하여 보면 마디간격은 50 nm로 비슷한 반면 SiO_2 기판에서 성장된 탄소나노튜브의 직경이 더 크다는 것을 알 수 있다. 또한 그림 13과 같이 SiO_2 기판에 Fe를 촉매로 하여 750 °C, 850 °C, 950 °C에서 성장시킨 탄소나노튜브의 길이에 의한 성장비율과 평균 직경을 SEM 사진을 통해 조사하였다. 합성온도가 높을수록 탄소나노튜브가 길어지는 사실에서 나노튜브의 성장비율이 합성온도가 높을수록 늘어나는 현상을 발견하였다. 또한 나노튜브의 평균 직경 역시 합성온도에 따라 증가함을 확인하였다. 그림 14는 탄소나노튜브 합성온도와 성장비율, 평균직경 그래프이다. 합성온도가 증가할수록 각각의 요소들도 증가함을 알 수 있다. 탄소나노튜브의 수소저장에 있어서 중요한 요소인 나노튜브 직경과 다른 조건과의 관계측면에서 구조분석결과를 살펴보면 성장 시 하부기판은 SiO_2 기판이 Al_2O_3 기판의 경우보다 직경이 더 증가하였고, 합성온도가 높을수록 직경이 증가함을 알 수 있다.

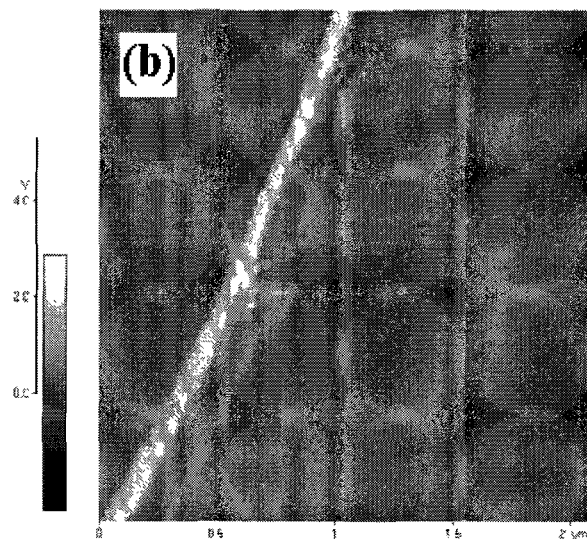
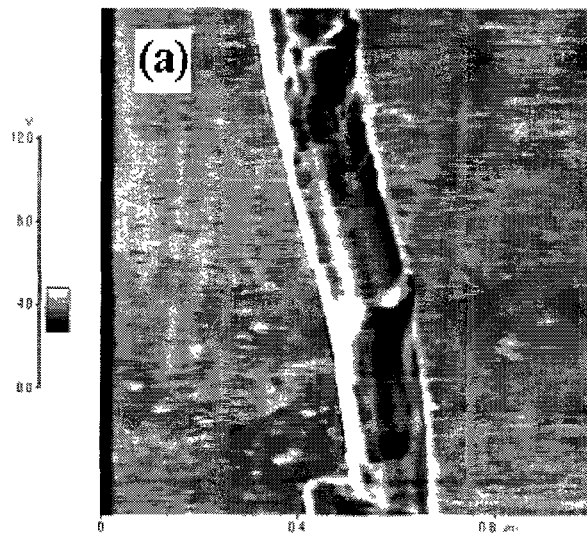
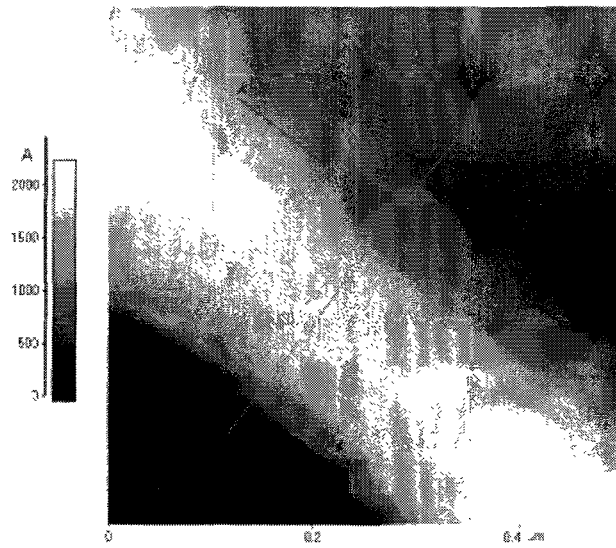


그림 10. (a) Al_2O_3 기판에서 성장된 탄소나노튜브의 LFM 사진 및 (b) SiO_2 기판에서 성장된 탄소나노튜브의 LFM 사진.

A: 52.7 nm B: 274 nm



A: 48.2 nm B: 51.4 nm

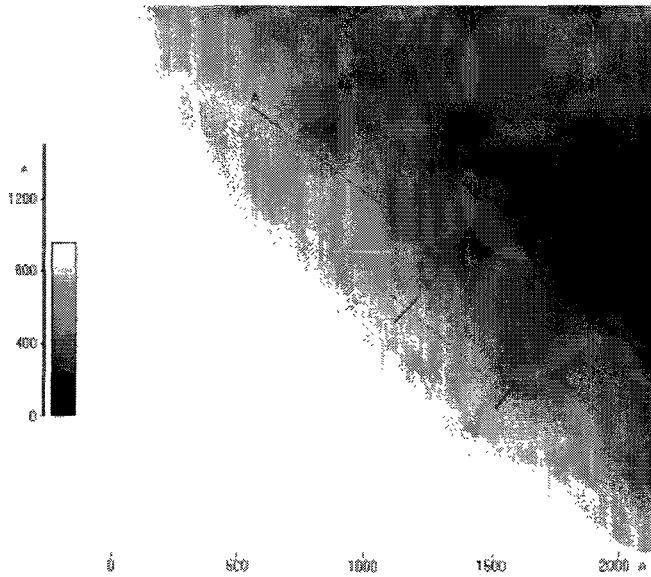
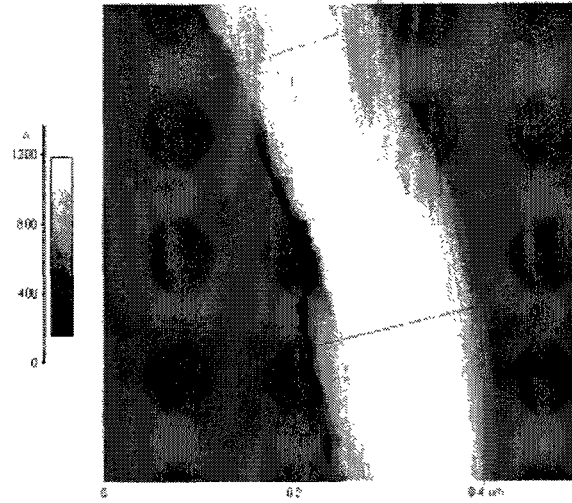


그림 11. SiO₂ 기판에서 성장된 탄소나노튜브의 직경과 마디 간격(AFM 사진)

A: 199 nm B: 179 nm



A: 55.1 nm

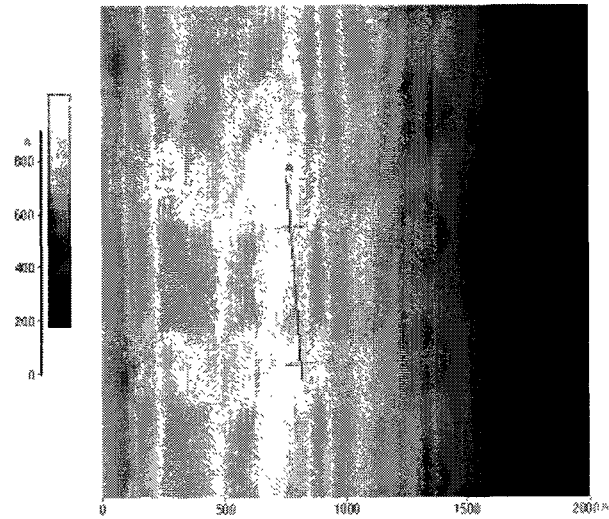


그림 12. Al_2O_3 기판에서 성장된 탄소나노튜브의 직경과 마디 간격(AFM 사진)

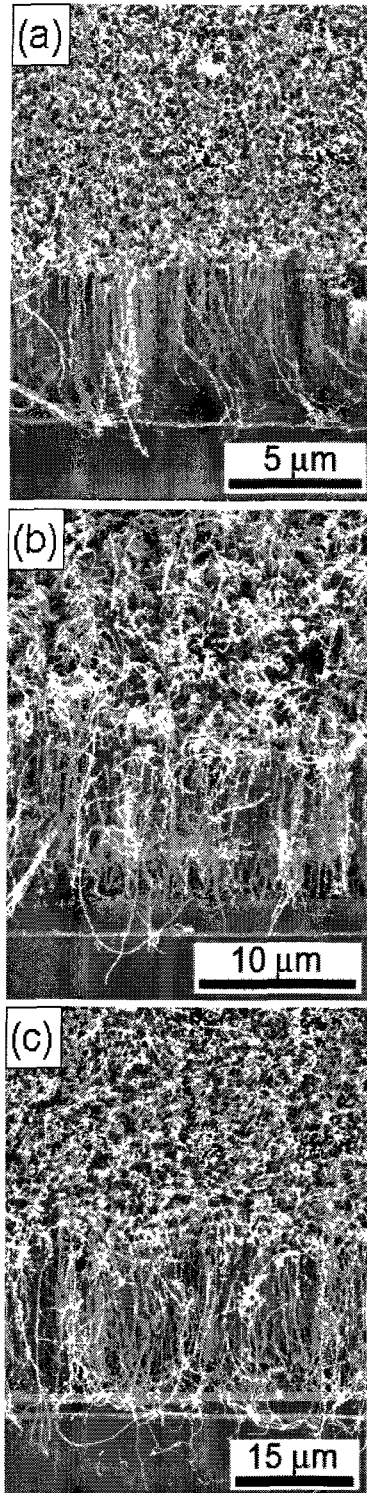


그림 13. SiO₂ 기판 (a)750 °C, (b)850 °C, (c)950 °C에서 성장된 탄소나노튜브의 SEM 사진

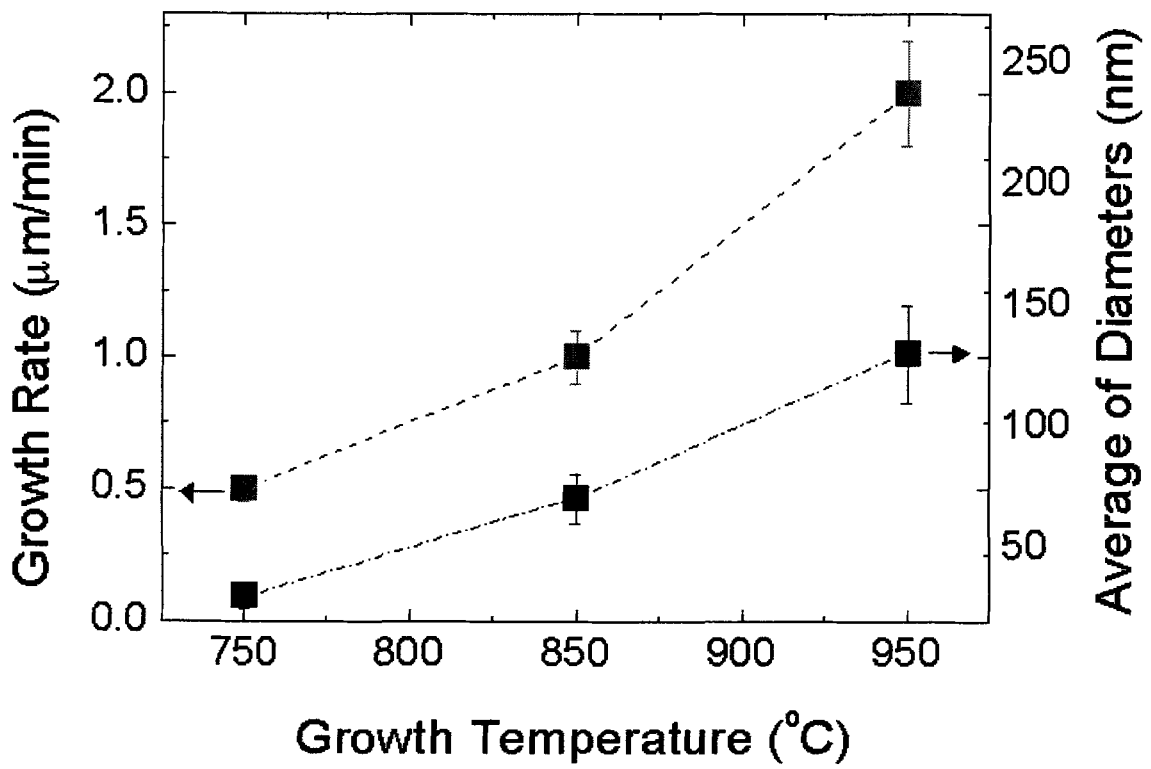


그림 14. 탄소나노튜브 합성온도와 성장비율, 평균직경 그래프. 합성온도가 증가할수록 성장비율과 평균직경이 모두 증가함을 알 수 있다.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 기판 (Co촉매)에서 750 °C, 850 °C, 950 °C에 합성된 탄소나노튜브와 SiO_2/Ti 기판 (Fe촉매) 850 °C, 950 °C에서 합성된 탄소나노튜브의 거시적 비저항의 상온에서 6 K 까지 온도의존성을 측정하였다(그림 15). 측정결과 SiO_2 기판의 탄소나노튜브의 비저항 값이 Al_2O_3 기판의 경우보다 더 작음을 확인하였다. 같은 기판을 사용할 경우 합성온도가 높을수록 비저항이 작음을 알 수 있다. 또한 SiO_2 기판의 탄소나노튜브의 경우 상온 ~50 K 에서 dp/dT 가 양의 값을 갖는 metallic 거동을 나타냄을 확인하였다. Al_2O_3 기판의 경우보다 SiO_2 기판 탄소나노튜브의 비저항값이 더 작은 결과는 탄소나노튜브 표면의 흑연면을 따라 전하가 이동하는 사실을 고려할 때, Al_2O_3 기판에서 성장된 탄소나노튜브의 표면의 quality가 SiO_2 기판의 나노튜브 보다 좋지 못하다는 사실과 잘 일치된다. 탄소나노튜브 표면의 결함이 더 작은 경우에 수소 저장 용이 더 높다는 사실을 고려한다면 SiO_2 기판 950°C에 합성된 탄소나노튜브가 수소저장에 유리한 구조 및 물성을 나타냄을 확인하였다.

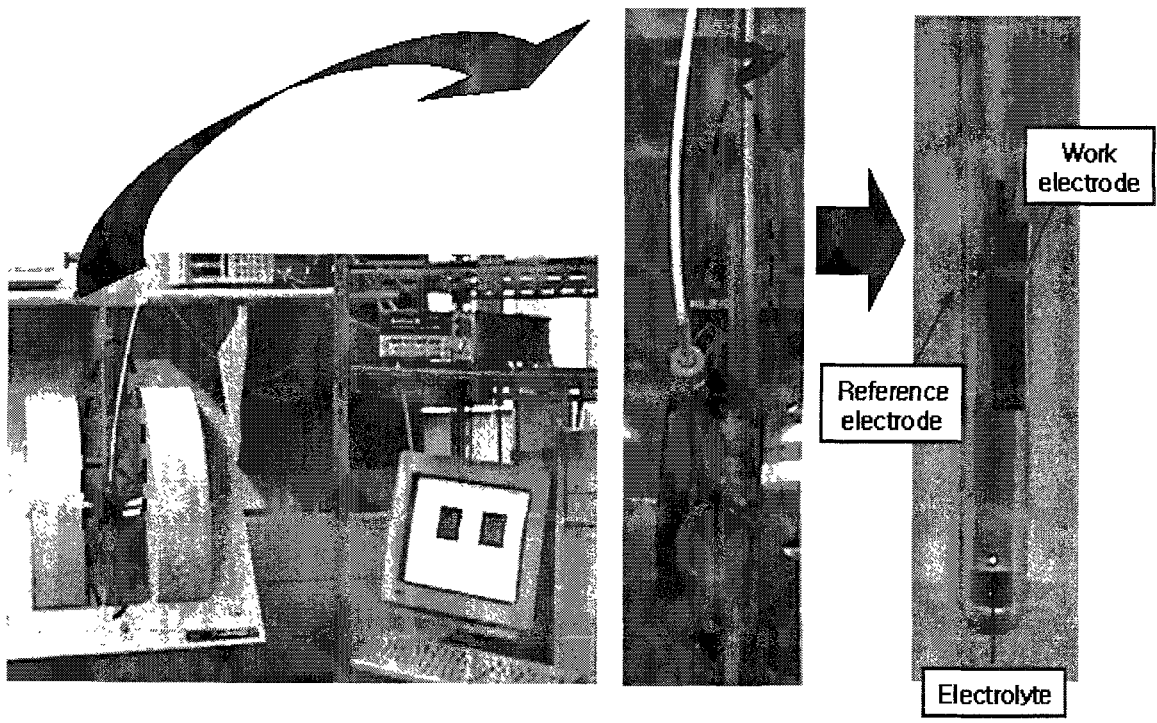


그림 22. in-situ 전기화학 doping EPR probe를 실제 EPR system에 장치한 모습. 탄소나노튜브 수소저장의 경우 work electrode를 탄소나노튜브, electrolyte를 H⁺를 포함한 물질로 대체한다.

나. BS-MWNTs의 전도 메커니즘연구 결과

합성온도를 달리하여 (750 °C, 850 °C, 950 °C) Al₂O₃/Ti (Co 촉매) 와 SiO₂/Ti (Fe 촉매) 기판에서 수직 배향된 BS-MWNTs의 온도에 따른 비저항을 heterogenous conduction model에 맞춘 결과(그림 16(a)) 잘 일치함을 알 수 있고, 수식 중 T_c, T_s 값 (열적요동에 의한 에너지 장벽 tunneling 전도 시, 에너지 장벽에 관계되는 인자 [8]) 이 Al₂O₃, SiO₂ 각각의 기판의 경우 합성온도가 높을수록 작아져 전하전도에 유리함을 알 수 있다. 이러한 현상을 BS-MWNTs의 마디구조와 연관지어 살펴보면 그림 17(a)에서 보이는 것처럼 합성온도가 높아짐에 따라 BS-MWNTs의 tube 축과 흑연 면들이 이루는 각도가 적어짐을 알 수 있고, 이는 모식도(그림 16. (b))에서 보이는 것처럼 합성온도가 높아짐에 따라 단위 길이 당 마디의 개수가 줄어들음을 반영한다.

본 연구에서는 수소저장에서 중요한 역할을 할 것이라 예상되는 마디구조 (herringbone 구조)가 합성온도가 증가함에 따라 감소하고, 이에 반해 전기적 특성이 향상되는 실험 결과와 마디구조를 전하전도의 장벽으로 여기어 도입된 모델식과 잘 들어맞는 사실을 통해 수소저장에 유리한 마디구조는 BS-MWNTs의 전기적 물성을 결정 짓는 중요한 요소라는 것을 확인하였다.

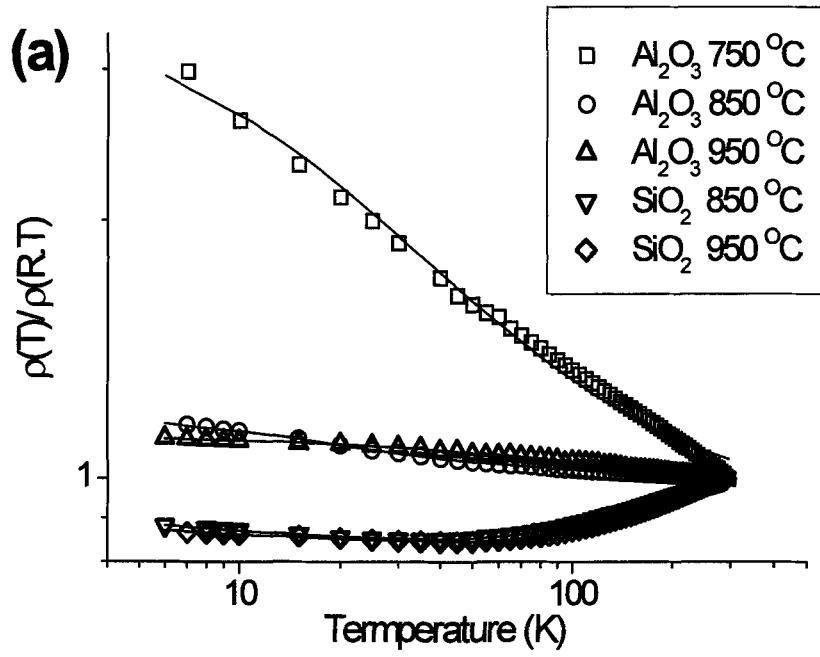


그림 16. (a) Heterogeneous conduction model fit

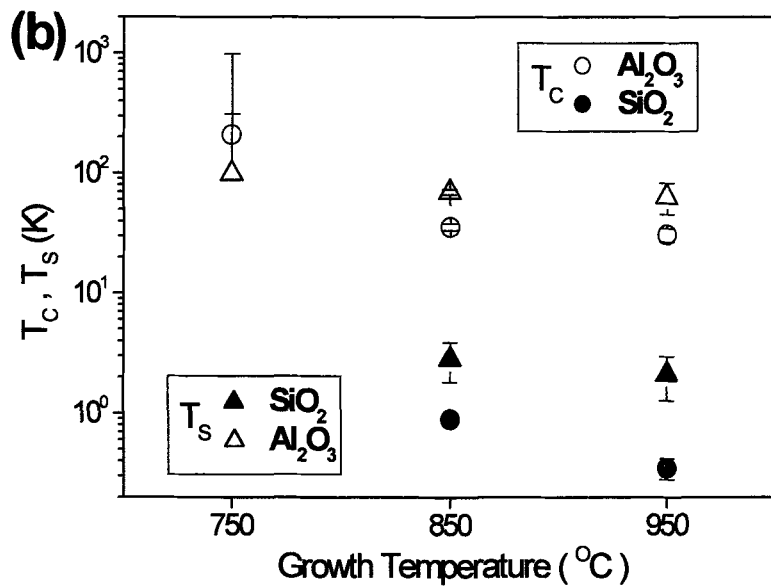


그림 16. (b) 합성조건에 따른 T_c , T_s 인자 거동.

다. 성장조건에 따른 마디구조 제어 연구결과

SiO₂/Ti(Fe 촉매) 기판으로 하여, 850 °C 와 950 °C의 온도에서 합성된 BS-MWNTs의 직경과 마디 간격을 AFM과 LFM 기법으로 측정하여 합성온도에 따른 변화를 연구하였다. 그림 17은 BS-MWNTs의 AFM image와 LFM image를 나타내는 것으로 LFM image에 마디구조가 더 잘 반영됨을 알 수 있다.

AFM 이미지를 통해 tube 직경과 마디간격을 결정하는 것을 그림 18, 19에 나타내었다 (①~④: 마디구조, ⑤: tip에 의한 artifact). 이렇게 측정되어진 결과들의 분포를 살펴보면 (그림 20) 합성온도가 높을수록 마디간격과 직경이 커짐을 알 수 있다.

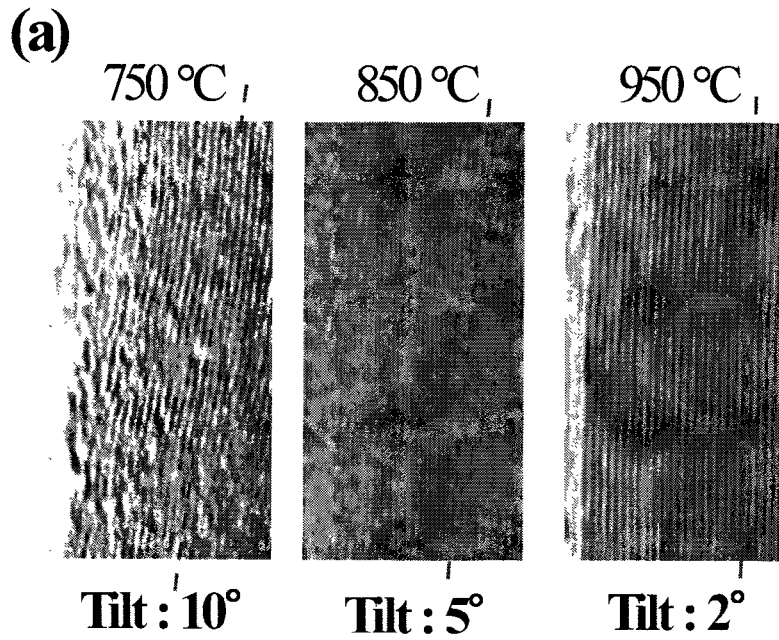


그림 17. (a) 합성온도에 따른 tube 축과 흑연면의 각도 변화.

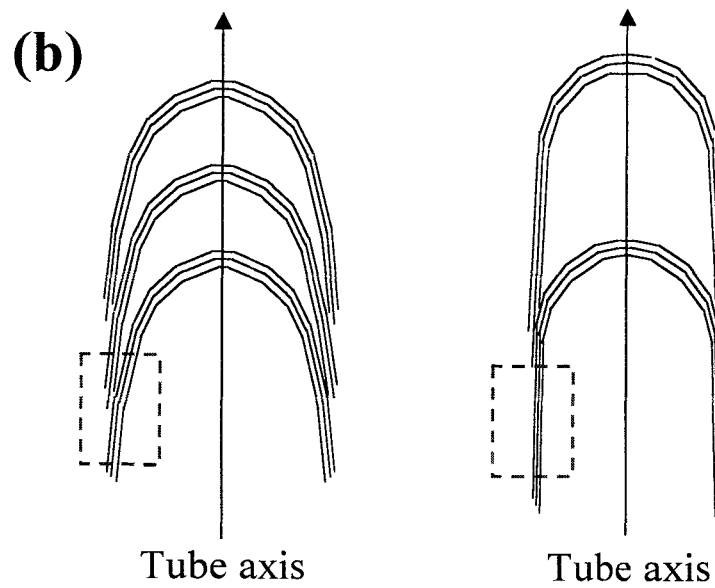


그림 17. (b) tube 축과 흑연면 사이의 각도차이에 따른 마디구조의 분포

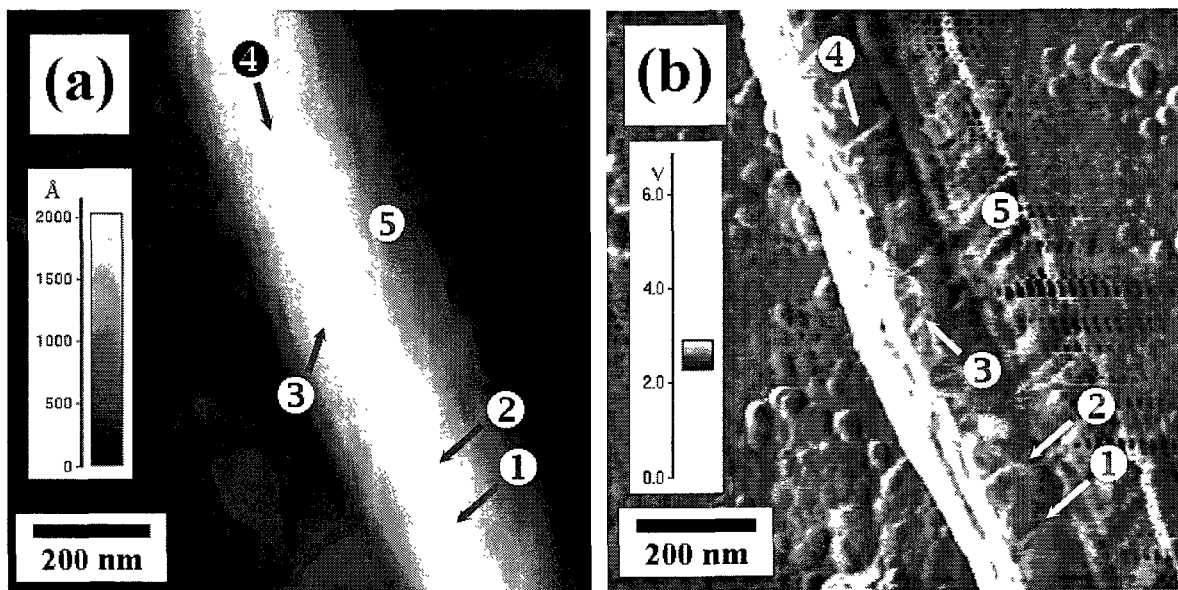


그림 18. (a) BS-MWNTs의 AFM image 와 (b) LFM image.

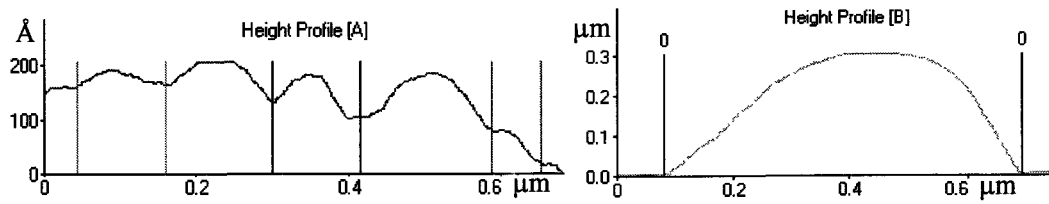
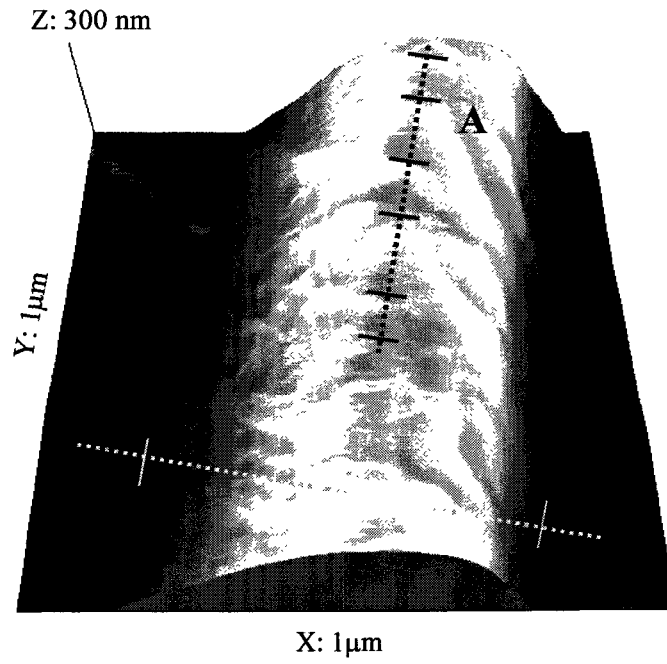


그림 19. BS-MWNTs의 AFM profile.

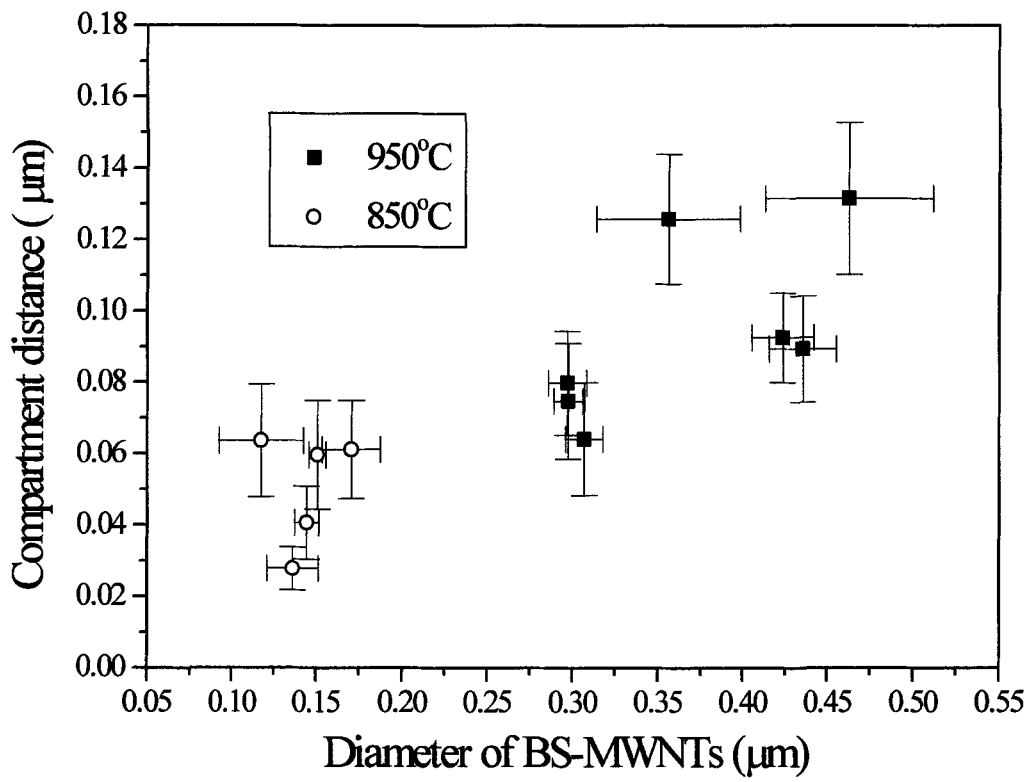


그림 20. 합성온도에 따른 tube 직경과 마디간격.

2. 수소저장연구 결과

가. 전기화학적 방법의 결과

전기화학방법을 이용한 탄소나노튜브 수소저장연구를 위해 in-situ 전기화학 doping EPR 장치를 제작하였다. 탄소나노튜브를 이용 직접적인 수소저장 양을 확인하지는 못했으나 전단계로 기준시료 poly(3-butylthiopne-2,5-dyl)를 사용하여 장치의 동작을 확인하였다. in-situ 전기화학 doping EPR 장치의 모식도 및 장치사진을 그림 21, 22에 표시하였다. 탄소나노튜브 수소저장의 경우 work electrode를 탄소나노튜브로 대체하고, electrolyte를 H⁺를 포함하는 HCl, H₂SO₄ 이나 염기 (KOH)로 대체하면 구현 가능하다.

나. 압력차에 의한 체적식 흡착방법을 이용한 수소저장 비교 연구의 결과

상온에서 압력을 변화시켜가며 측정한 SWNT, MWNT, BS-MWNT 세 시료에 저장된 수소의 몰수를 표1에 나타내었고, 이에 따라 수소저장수율(wt %)을 계산하여 그림23에 나타내었다.

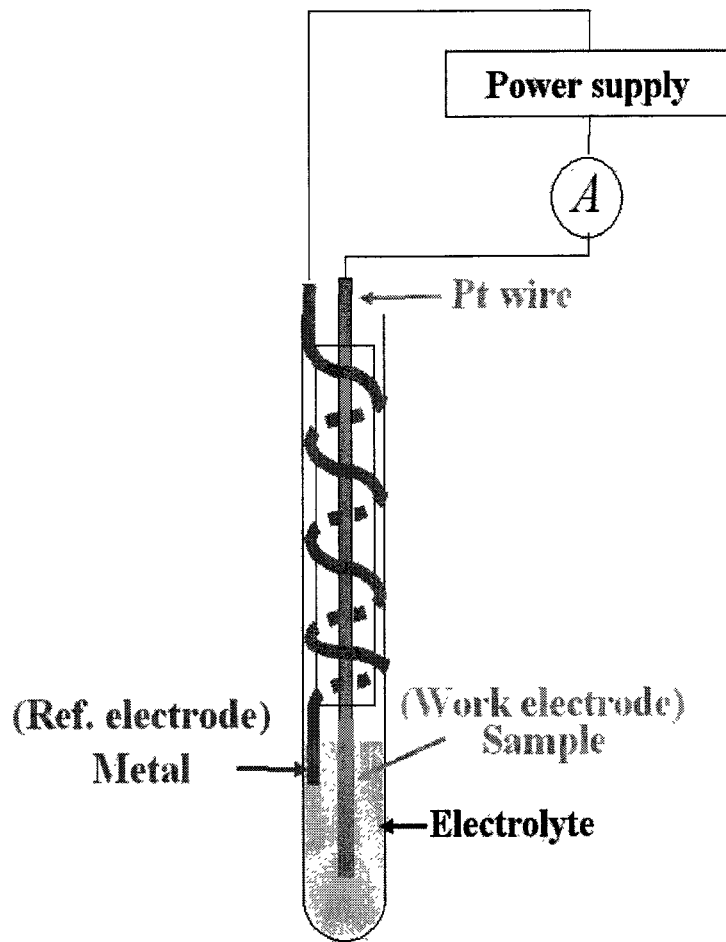


그림 21. in-situ 전기화학 doping EPR probe 모식도

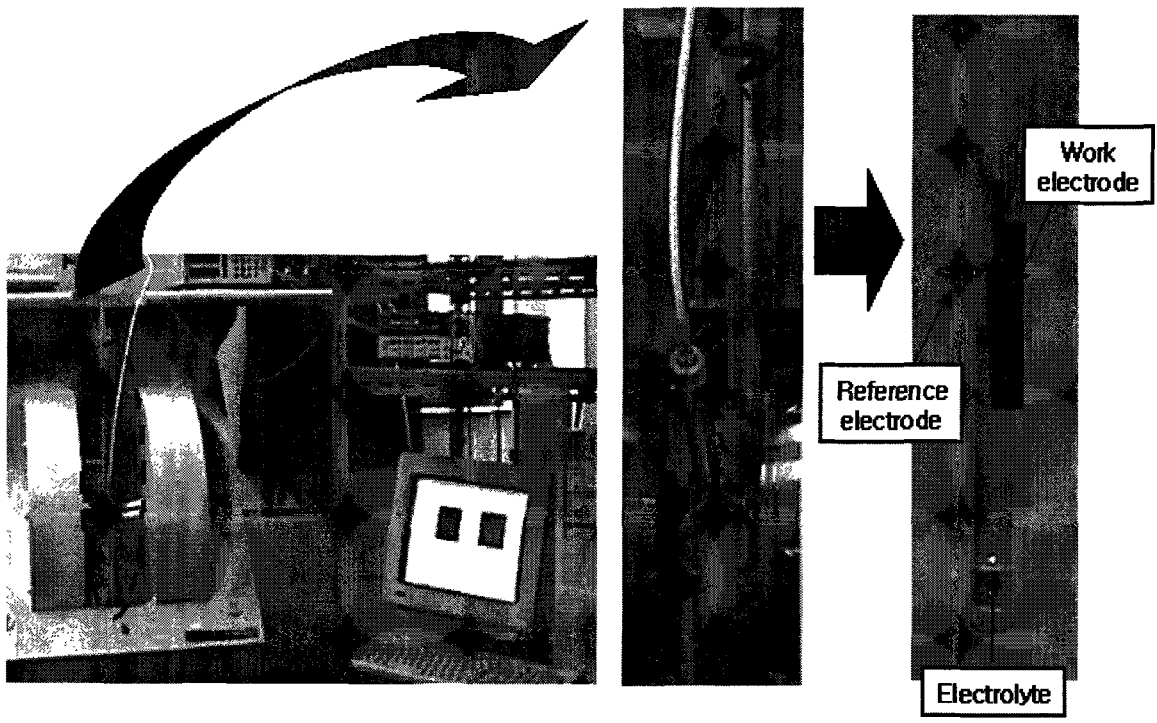


그림 22. in-situ 전기화학 doping EPR probe를 실제 EPR system에 장치한 모습. 탄소나노튜브 수소저장의 경우 work electrode를 탄소나노튜브, electrolyte를 H⁺를 포함한 물질로 대체한다.

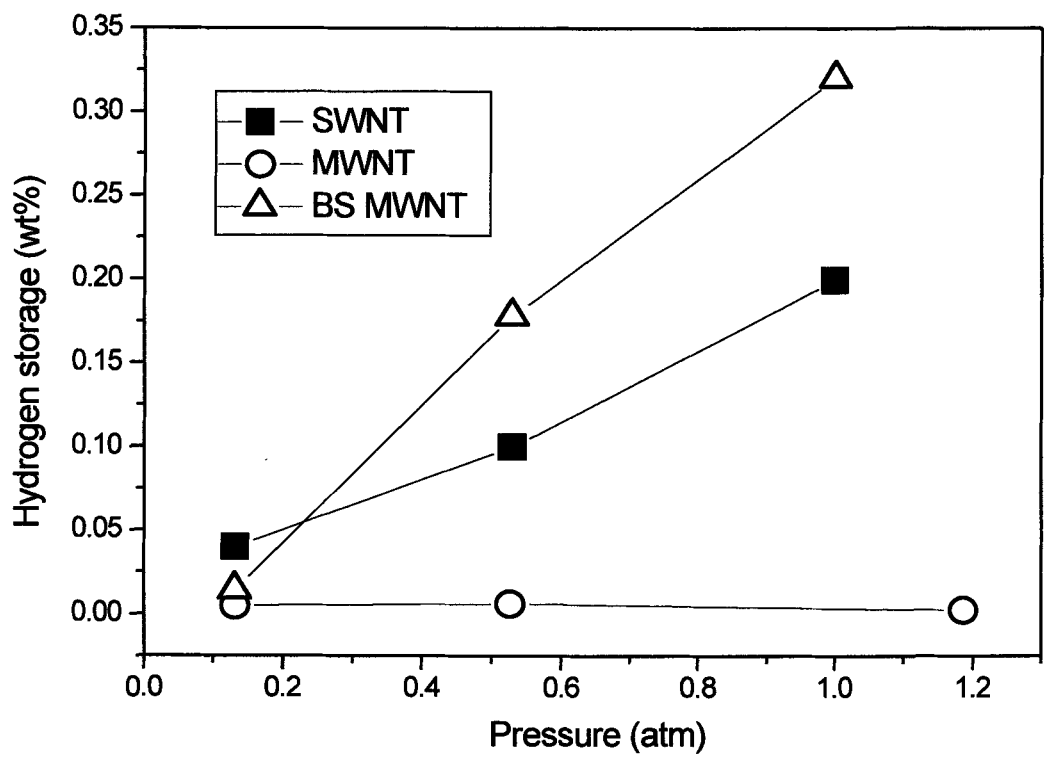


그림 23. SWNT, MWNT, BS-MWNT 시료들의 수소저장수율.

표 1. 저장된 수소의 몰수. (단위: mol)

	100 torr (0.13 atm)	400 torr (0.52 atm)	760 torr (1 atm)	900 torr (1.18 atm)
SWNT	8×10^{-7}	1×10^{-6}	2×10^{-6}	-
MWNT	4×10^{-7}	1×10^{-6}	-	4×10^{-7}
BS-MWNT	4×10^{-7}	5×10^{-6}	9×10^{-6}	-

결과를 통하여 알 수 있듯이 1기압 근처에서는 BS-MWNTs가 경우에 수소저장율이 제일 우수함을 알 수 있다. 그러므로, herringbone구조인 마디구조를 갖고 있는 BS-NWNTs가 수소저장에 제일 적합한 형태를 지닌 탄소나노튜브라 할 수 있다.

3절. 연구결과물 목록

표 2. 연구결과물 목록

구분	논문제목	학술지(회의)	년도/권/호	주관기관	비고	
국내	학술 발표	SPM을 이용한 bamboo-shaped multiwalled carbon nanotube의 구조관찰	물리학회	2002. 4.	한국물리학회	
		Electrical properties of N ₂ -doped bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes	물리학회	2002. 4.	한국물리학회	
국제	논문	Growth-temperature induced metal-insulator transition in bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes	Solid state communication	2002/124	PERGAMON	SCI
		Atomic force microscopy study of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotube structures	Solid state communication	2003/127	PERGAMON	SCI
		Conduction Mechanism of the Bamboo-Shaped Multiwalled Carbon Nanotubes	Journal of the Korean Physical Society	2003/42	The Korean Physical Society	SCI
	학술 발표	Conduction Mechanism of the Bamboo-Shaped Multiwalled Carbon Nanotubes	6th APCPST	6th APCPST 초록집	APCPST, KAPRA	

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 관련 분야에의 기여도

최종목표 : 탄소나노튜브를 이용한 삼중수소 저장방법 개발

1단계 : 탄소나노튜브의 합성 및 물성 연구 (1차년도)

2단계 : 탄소나노튜브에의 수소저장방법 모색 (1차년도)

3단계 : 다양한 형태의 탄소나노튜브의 수소저장 연구 (2차년도)

4단계 : 수소저장 전후의 탄소나노튜브와 저장된 수소의 물성 연구 (2차년도)

5단계 : 최적화된 수소저장 탄소나노튜브 형태 확인 (2차년도)

1. 연구개발 목표의 달성도

가. 1단계 : 탄소나노튜브의 합성 및 물성 연구 (1차년도)

제 1단계(1차년도)는 탄소나노튜브의 합성 및 물성 연구이다. 이 단계의 연구로서 화학기상증착법으로 합성온도를 달리한 (750 °C, 850 °C, 950 °C) Al₂O₃/Ti (Co 촉매) 와 SiO₂/Ti (Fe 촉매) 기판에서 수직 배향된 BS-MWNT를 합성하였다. 그리고 SEM(Scanning Electron Microscope), SPM(Scanning Probe Microscopy)을 이용하여 구조물성을 분석하였고, 상온에서 6K 까지 온도범위에서 시료의 거시적 비저항 측정을 통해 구조에 따른 전기적 물성을 연구하여 1단계 연구개발 목표를 달성하였다.

나. 2단계 : 탄소나노튜브에의 수소저장방법 모색 (1차년도)

제2단계(1차년도)는 탄소나노튜브에의 수소저장방법 모색이다. 이 단계의 연구로서 탄소나노튜브 수소저장 확인방법인 전기화학법의 경우 저장되는 양이 작고, charge-discharge 상태로 가역적으로 변하므로 수소저장에 따른 실시간 연구가 필요하다. 이에 실시간 연구수단으로 전자상자성공명 (EPR) 방법을 사용할 수 있게끔 in-situ 전기화학 doping EPR 장치를 제작하였고 전도성 고분자인 polythiophene 계열 고분자를 기준시료로 하여 장치의 동작을 확인하여 2단계의 연구개발 목표를 달성하였다.

다. 3단계 : 다양한 형태의 탄소나노튜브의 수소저장 연구 (2차년도)

제 3단계(2차년도)는 다양한 형태의 탄소나노튜브의 수소저장 연구이다. 이 단계의 연구로서 herringbone 구조와 비슷한 마디 구조를 가진 Bamboo-shaped Multiwalled Carbon Nanotube(BS-MWNT)에서의 수소저장을 시도하였다. 우선 수소저장연구 이전 단계로 합성 조건을 달리하여 BS-MWNT의 구조(특히 마디구조)를 제어한 뒤 구조 변화에 따른 물성 변화를 연구한 다음, 이러한 구조 및 물성 변화와 수소저장 능력과의 관계를 연구하였다. 먼저 BS-MWNTs 물성에서 마디구조(herringbone구조)가 갖는 영향에 대해서 conduction mechanism의 관점에서 연구를 하였으며 효과적 수소저장을 위해 단위 길이 당 보다 많은 마디구조를 갖는 BS-MWNTs의 성장조건에 대하여 Scanning Probe Microscopy(SPM) 방법으로 연구하여 3단계 목표를 달성하였다.

라. 4단계 : 수소저장 전후의 탄소나노튜브와 저장된 수소의 물성 연구 (2차년도)

제 4단계(2차년도)는 수소저장 전후의 탄소나노튜브와 저장된 수소의 물성 연구이다. 탄소나노튜브의 수소저장능력 비교를 위해 SWNTs, MWNTs, BS-MWNTs 세 종류의 탄소나노튜브에 대하여 비교 연구하였다. 특히 BS-MWNTs의 경우 수소저장에 유리하다 판단되는 마디구조(herringbone 구조)를 많이 갖고 있는 기상합성법으로 합성된 BS-MWNTs로 수소저장 능력을 연구하였다. 여러 형태의 탄소나노튜브의 수소저장능력 비교 연구를 위해 압력차에 의한 체적식 흡착방법을 도입하는 방법으로 연구하여 4단계 목표를 달성하였다.

마. 5단계 : 최적화된 수소저장 탄소나노튜브 형태 확인 (2차년도)

제 5단계(2차년도)는 최적화된 수소저장 탄소나노튜브 형태 확인이다. 지난 1~4단계의 결과를 종합분석하여 SWNTs, MWNTs, BS-MWNTs와 같이 여러 가지 형태를 가지는 탄소나노튜브들 중에서 BS-MWNTs의 경우에 수소저장율이 제일 우수하다는 결과를 도출하였다. 그러므로, herringbone구조인 마디구조를 갖고 있는 BS-MWNTs가 수소저장에 제일 적합한 형태를 지닌 탄소나노튜브의 형태임을 확인하여 5단계 목표를 달성하였다.

표 3. 연차단계별 목표달성현황.

연차별 단계	최종목표	단계별 목표	목표달성도	비 고
1년차 1단계	탄 소 나 노 튜 브 를 이용한 삼중수소 저장방법 개발	탄소나노튜브의 합성 및 물성 연구	100%	
1년차 2단계		탄소나노튜브에의 수소저장방법 모색	100%	
2년차 3단계		다양한 형태의 탄소나노튜브의 수소저장 연구	100%	
2년차 4단계		수소저장 전후의 탄소나노튜브와 저장된 수소의 물성 연구	100%	
2년차 5단계		최적화된 수소저장 탄소나노튜브 형태 확인	100%	

2. 관련분야에의 기여도

본 연구는 현재 신소재로서 세계적으로 각광받고 있는 탄소나노튜브가 가지고 있는 기존의 금속흡착방식보다 최대 10배 이상 큰 수소저장능력을 이용하여 원자로에서 발생하는 삼중수소를 저장하려는 모색이다. 금속흡착방식이나 고밀폐금속 용기의 제작에 비해서 탄소나노튜브를 사용한 방식은 금속보다 훨씬 가볍고 강도가 높기 때문에 보관 및 수송과 같은 부대비용의 절감을 가져올 수 있다. 삼중수소저장의 가능성에 대한 기초연구로서 진행된 본 연구의 수행결과는 삼중수소의 안전한 저장 외에 연료전지의 개발이라는 측면에서도 응용될 수 있기 때문에 경제적 산업적 측면에서 많은 파생효과를 가져올 수 있을 것으로 기대된다. 또 원자로에서 발생하는 삼중수소의 안전한 저장방법의 개발은 원자로에 대한 부정적인 국민정서를 감소시킬 수 있고 herringbone구조인 마디구조를 갖고 있는 BS-NWNTs가 수소저장에 제일 적합한 형태를 지닌 탄소나노튜브임을 확인하여 해당분야 연구에 기여하였다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서는 herringbone구조인 마디구조를 갖고 있는 BS-MWNTs가 수소저장에 매우 적합한 형태를 지닌 탄소나노튜브라는 연구결과를 얻었으며 탄소나노튜브의 수소저장능력을 이용하여 원자로에서 발생하는 삼중수소를 저장한다는 개념의 모색으로서 그 의의가 있다. 특히 수소와 삼중수소가 동위원소로서 화학적 성질이 같다는 사실을 볼 때 본과제의 결론인 herringbone 구조의 BS-MWNT 물질이 삼중수소의 저장에도 적합한 물질이라고 할 수 있을 것이다. 또한 탄소나노튜브는 금속물질보다 강도 및 안전성에서 장점을 갖고 있어서 삼중수소를 금속에 흡착하여 고밀폐금속용기에 보관하는 방법보다 이점이 더 많으므로 추가연구가 더 진행된다면 삼중수소의 저장 뿐 아니라 연료전지에 쓰이는 최적구조의 탄소나노튜브 수소저장체 개발이라는 측면에서도 활용이 기대된다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술정보

- [1] <http://hydpark.ca.sandia.gov/PropertiesFrame.html> (Sandia National Lab. Home Page).
- [2] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, "*Physical Properties of Carbon Nanotubes*", (Imperial College Press, London, 1998).
- [4] P. Lagrange and A. Herold, *Compt Rend* **26**, C-381 (1975).
- [5] A. C. Dillon, D. S. Bethune, *et al.*, *Nature* **386**, 377 (1997).
- [6] A. Chambers, N. M. Rodriguez, *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4253 (1998).
- [7] L. Pietronero, *Synth. Mat.* **8**, 225 (1983).
- [8] A. B. Kaiser, G. U. Flanagan, D. M. Stewart and D. Beaglehole, *Synth. Mat.* **117**, 67 (2001).
- [9] A. B. Kaiser, G. Dusberg and S. Roth, *Phys. Rev. B* **57**, 1418 (1998).
- [10] P. Sheng, *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980).
- [11] G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2089 (1990).