

(뒷면)

(앞면)

<p>주 의 (편집순서 8)</p> <p>↑ <u>(15 포인트 고딕계열)</u> ↑ 6cm ↓</p>	<p>B 2 1</p> <p>탄 소 계 재 료 를 이 용 한 수 소 저 장 기 술 개 발</p> <p>교 육 과 학 기 술 부</p> <p>↑ 3cm ↓</p>	<p>↑ B-2-1 5cm ↓</p> <p>탄소계 재료를 이용한 수소저장 기술 개발 (18 포인트 고딕계열) Development of Hydrogen Storage Technologies by Carbonaceous Materials</p> <p>인하대학교 (17 포인트 명조계열)</p> <p>9cm</p> <p>교 육 과 학 기 술 부 <u>(17포인트 명조계열)</u></p> <p>↓ 4cm ↑</p>
---	---	---

제 출 문

교육과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “탄소계 재료를 이용한 수소저장 기술개발”과제의 보고서로 제출합니다.

2009. 05.

주관연구기관명 : 인하대학교

주관연구책임자 : 박 수 진

위탁연구책임자 : 이 영 석

연 구 원 : 김 병 주

” : 서 민 강

” : 최 용 기

” : 채 성 원

” : 최 전 모

” : 한 아 름

” : 이 슬 이

” : 이 슬 이

” : 박 정 민

” : 배 경 민

” : 정 기 호

” : 임 지 선

” : 이 정 민

” : 윤 석 민

” : 정 민 정

” : 김 상 진

” : 권 오 섭

” : 김 민 일

보고서 초록

과제관리번호	B-2-1	해당단계 연구기간	2006.5. 1 - 2009. 3.31	단계 구분	(2단계) / (총3단계)
연구사업명	중 사업명	21C 프론티어연구개발사업			
	세부사업명	고효율수소에너지제조·저장·이용기술개발사업			
연구과제명	세부(단위)과제명	탄소계 재료를 이용한 수소저장 기술개발			
연구책임자	박 수 진	해당단계 참여연구원수	총 : 21 명 내부 : 2 명 외부 : 19 명	해당단계 연구비	정부: 1,030,000천원 기업: 170,000천원 계: 1,200,000천원
연구기관명 및 소속부서명	인하대학교 물리화학부		참여기업명	경원엔터프라이즈(주)	
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위 탁 연 구	연구기관명 : 충남대학교		연구책임자 : 이 영 석		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)					보고서 면수
138					
<ul style="list-style-type: none"> ● 비표면적이 2000 m²/g 이상의 다공성 탄소나노섬유를 세계 최초로 합성하여 Nanotechnology지에 발표하였음. ● 다공성 탄소나노섬유를 이용하여 세계 최고수준인 상온 100 기압의 조건에서 2.5 wt.%의 수소저장 결과를 얻었으며 이를 Int. J. Hydrogen Energ.지에 발표하였음. ● 현재까지 유력 학설로 받아들여지던 탄소/금속 표면에서의 수소저장 메커니즘인 R. T. Yang의 Spill-over 현상을 개선한 Modified spill-over 메커니즘을 개발하여 Int. J. Hydrogen Energ.지에 발표하였음. ● 다공성 탄소재료의 기공구조가 수소저장에 미치는 영향을 규명하여 유명 계면학회지인 J. Colloid Interface Sci.지에 발표하였음. ● 흑연계 소재의 수소저장 가능성을 확인하여 금속과의 최적복합체의 구성 및 기공률 제어를 통해 가역적 수소저장값으로서 4.0 wt.% 이상의 결과를 얻었음. 					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	탄소재료, 수소저장, 비표면적, 수정된 스�필오버, 금속 미립자			
	영 어	Carbon materials, Hydrogen storage, Specific surface area, Modified spill-over, Metal nanoparticles			

요 약 문

I. 제 목

- ▶ 탄소계 재료를 이용한 수소저장 기술개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- ▶ 탄소재료는 단일의 원소로 구성되어 있음에도 불구하고, 결합의 형태가 다양하며, 화학적 안정성, 전기 및 열전도성, 고강도, 고탄성율 등의 우수한 특성을 가진 재료이다. 더욱이 탄소재료는 경량이며 자원량이 풍부하기 때문에 수소를 저장할 수 있는 신 재료로 21세기에 크게 부각되고 있다. 탄소재료의 표면 특성은 bulk 특성과 같은 구성 원소 간에 작용되는 모든 요소뿐만 아니라 free surface라는 독특한 환경에서 나타나는 상호작용의 종합적인 결과에 의해 결정된다. 이러한 상호 작용력이 발현되도록 하는 기능성들을 표면에 도입함으로써 소재의 표면특성을 조절이 가능함. 본 연구에서는 탄소계 나노재료의 기상 및 고상 표면처리 기술과 다양한 다공성 탄소재료의 합성(GNFs, CMS 등) 및 이렇게 최적화된 탄소재료에 Ti, Cu, Ag, Pt 등 기능성 나노입자의 도입을 통해서 다기능성, 고기능성 부여하여 수소 저장능력을 극대화 하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 수소친화력이 증가된 고밀도 다공성 탄소 및 금속/탄소 복합체 제조
- 표면기능화를 통한 다공성 탄소재료의 수소저장력 증대

▶ 1차년도

- 물리/화학적 방법을 통한 나노기공 제어, 형상제어
- 탄소재료내 입자경이 제어된 단분산형 금속 도입 및 제어
- 고성능 다공성 탄소/수소 저장매체 복합체 제조 및 기능화

- 수소저장용량 2 wt%

▶ 2차년도

- 선택적 관능기도입을 통한 다공성 탄소표면 및 수소 흡착점 제어
- 습/건식 표면처리를 통한 표면 수소흡착점 제어
- 수소저장용량 3 wt%

▶ 3차년도

- 다공성 탄소/수소저장 복합체의 수소저장 메커니즘 해석
- 최적 복합체 구성 확립
- 산업화를 위한 공정확립
- 수소저장용량 4 wt%

IV. 연구개발결과

- ▶ 비표면적이 2000 m²/g 이상의 다공성 탄소나노섬유를 세계 최초로 합성하여 Nanotechnology지에 발표하였음.
- ▶ 다공성 탄소나노섬유를 이용하여 세계 최고수준인 상온 100 기압의 조건에서 2.5 wt.%의 수소저장 결과를 얻었으며 이를 Int. J. Hydrogen Energ.지에 발표하였음.
- ▶ 현재까지 유력 학설로 받아들여지던 탄소/금속 표면에서의 수소저장 메커니즘인 R. T. Yang의 Spill-over 현상을 개선한 Modified spill-over 메커니즘을 개발하여 Int. J. Hydrogen Energ.지에 발표하였음.
- ▶ 다공성 탄소재료의 기공구조가 수소저장에 미치는 영향을 규명하여 유명 계면학회지인 J. Colloid Interface Sci.지에 발표하였음.
- ▶ 흑연계 소재의 수소저장 가능성을 확인하여 금속과의 최적복합체의 구성 및 기공률 제어를 통해 가역적 수소저장값으로서 4.0 wt.% 이상의 결과 얻음.

V. 연구개발결과의 활용계획

- ▶ 탄소재료의 표면처리 기법확립에 따른 고용량의 수소저장기술 확보.
- ▶ 확립된 탄소재료 표면처리 기술의 유관산업의 이전에 따른 연계 효과.
- ▶ 탄소전극을 포함한 탄소시장은 전량 수입에 의존하고 있는 실정으로 성공적인 다공성 탄소재료의 개발은 유관산업에 제2의 혁명을 가져올 수 있음.
- ▶ 수소저장 매체로서의 응용은 2015년 개발 예정인 수소자동차에 응용 가능.

S U M M A R Y

I. Title

- ▶ Development of Carbonaceous Materials for Hydrogen Storage

II. Purpose

- ▶ Carbonaceous materials are so chemically stable and have high thermal/electric conductivity, and good strength and elasticity though they are composed of a single element. In 21 century, carbon materials will be focused as one of promising materials for hydrogen storage. The surfaces of carbon have high energy density, so it is easy to modify for introducing some hydrogen-friendly functional groups. And the porous structures of carbon also can be advantageous in hydrogen storage. In this project, we will use various surface treatment techniques on several porous carbon materials. And nano size metal particles, such as Ti, Cu, Cr, Ag, and Pt, will be introduced on carbon surfaces in order to gain optimal hydrogen storage capacity.

III. Research content

- Preparation of high density porous carbon and metal/carbon composites
- Improvement of surface functionality of nanoporous carbon for hydrogen storage
- ▶ 1st year
 - Control of pore structures by physicochemical method
 - Introduction of metal nanoparticles on carbon surfaces
 - Preparation of carbon/H₂-storage medium composites
 - Hydrogen storage: 2 wt%

- ▶ 2nd year
 - Control of H₂ adsorption sites on carbon surface by surface treatments
 - Hydrogen storage: 3 wt%

- ▶ 3rd year
 - Mechanism interpretation of H₂ storage on porous carbon/metal composites
 - Process settlement for the industrialization
 - Hydrogen storage: 4 wt%

IV. Research results

- ▶ Development of porous carbon nanofibers having over 2,000 m²/g of specific surface area. We reported this result at the Nanotechnology journal
- ▶ We archived over 2.5 wt.% of hydrogen storage results at 100 bar, and reported it in the Int. J. Hydrogen Energy.
- ▶ We modified 'Spill-over' hydrogen storage mechanism reported by R.T. Yang, and developed new model, so-call the modified spill-over mechanism.
- ▶ We reported the effects of nanoporous structures on hydrogen storage in J. Colloid Interface Sci.
- ▶ We archived over 4.0 wt.% of hydrogen storage results at 100 bar by super micropore-containing carbon materials.

V. Application

- ▶ High storage capacity of H₂ by surface treatment techniques
- ▶ Technological cooperation with carbon companies can lead the 2nd innovation of carbon industry because carbon electrodes used in Korea are totally depended on the import.
- ▶ Hydrogen storage technology by porous carbon/metal composites can be applied on hydrogen car in 2015 year.

C O N T E N T S

Chapter 1 Introduction of Project	9
1. Introduction	9
2. Scientific and social importance	11
Chapter 2 Research Trend	12
1. International trend	12
2. Domestic trend	14
Chapter 3 Research Works and Results	16
1. Synthesis of carbon molecular sieves from ion-exchangable polystyrene precursors	18
2. Nano-scaled metal-coated porous carbon nanofibers	29
3. Hydrogen storage behaviors of surface modified activated carbon fibers	42
4. Hydrogen storage behaviors of Pt-doped porous carbon nanofibers	48
5. Manufacturing of functional graphites, Effects of metal introduction on hydrogen storage of graphites	53
6. Hydrogen storage mechanism of metal/carbon composites	58
7. Enhancement of hydrogen storage capacity by various surface treatments	61
Chapter 4 Achievement of Project Objective	107
1. Achievement	107
2. Contribution	107
3. Patents and papers	109
Chapter 5 Application Plans	136
Chapter 6 International Related Research Information	137
Chapter 7 References	138

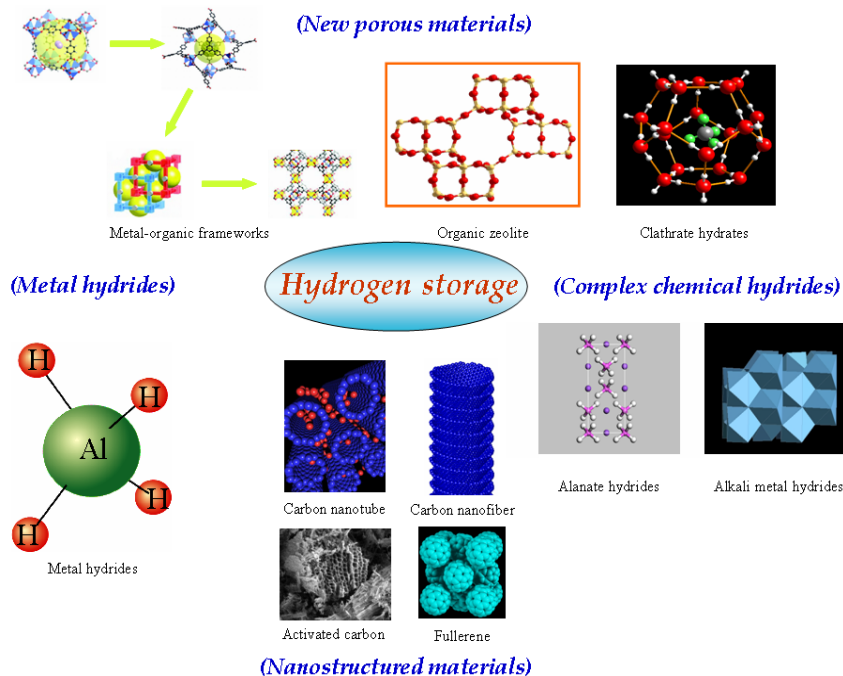
목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	9
제 1 절 서론	9
제 2 절 연구개발의 과학기술, 사회경제적 중요성	11
제 2 장 국내외 기술개발 현황	12
제 1 절 국외기술 동향	12
제 2 절 국내기술 동향	14
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	16
제 1 절 이온교환능을 가진 고분자계 전구체를 이용한 탄소분자체의 합성	18
제 2 절 나노금속입자가 도입된 다공성 탄소나노섬유	29
제 3 절 표면처리된 활성탄소섬유의 수소저장 특성	42
제 4 절 백금 나노입자가 도입된 다공성 탄소나노섬유의 수소저장 특성	48
제 5 절 기능성 흑연제조 및 금속도입이 수소저장에 미치는 효과	53
제 6 절 금속/탄소 소재의 수소저장 메커니즘	58
제 7 절 탄소계 나노재료의 표면처리에 의한 수소저장량 향상 기술	61
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	107
제 1 절 목표달성도	107
제 2 절 관련분야에의 기여도	107
제 3 절 연구성과	109
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	136
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	137
제 7 장 참고문헌	138

제 1장 연구개발과제의 개요

제 1절 서론

최근 산업이 고도화됨에 따라 화석연료의 사용량이 현저하게 증가하게 되어 지구 온난화 등의 문제가 크게 대두되고 있다. 이에 따라 화석연료를 대체할 수 있는 새로운 환경친화적인 에너지원의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다. 현재 부각되고 있는 대체에너지원으로는 태양열, 지열, 풍력, 해양에너지 등 자연에너지와 물을 원료로 하는 수소에너지이다. 그 중에서도 궁극의 에너지원으로 불리는 수소는 지구상에 풍부하게 존재하는 물을 원료로 하고, 태양에너지를 이용한 분해공정에 의해 얻어지는 많은 양의 수소를 만들 수가 있다. 수소를 그 상태로 연소시키면 열에너지로, 내연기관을 이용하면 기계에너지로 이용할 수 있다. 또한 수소는 어떤 연소과정에서도 용이하게 원래의 수소로 되돌아간다는 장점이 있어, 자연의 순환을 방해하지 않는 이상적인 청정에너지로 친환경 연료로 다양한 응용분야에서 그 중요성이 크게 부각되고 있다.



다양한 수소저장을 위한 재료들

현재까지 개발된 수소저장 방법으로는 액체수소저장방법, 기체수소저장방법, 그리고 수소저장합금의 형태로 저장하는 방법이다. 기체수소저장이나 액체수소저장 방법은 상온에서 폭발 위험성이 있으며 저장 비용이 높다는 단점이 있다. 또한 수소저장합금은 상온에서 20~40 atm이하의 압력으로 수소를 안전하게 저장할 수 있지만 무게가 무겁고 가격이 비싸며 수소저장능력에서도 가솔린이나 디젤의 경우 (17.3 wt%) 보다 훨씬 낮은 4 wt% 정도 밖에 저장할 수 없다는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 탄소재료를 이용한 수소저장방법이 연구되기 시작하였다.

탄소재료는 단일의 원소로 구성되어 있음에도 불구하고, 결합의 형태가 다양하며, 화학적 안정성, 전기 및 열전도성, 고강도, 고탄성율, 생체친화성 등의 우수한 특성을 가진 우수한 재료이다. 더욱이 탄소재료는 경량이며 자원량이 풍부하기 때문에 수소를 저장할 수 있는 신 재료로 21세기에 크게 부각될 재료이다. 특히, 탄소나노튜브 (CNTs)를 이용해 수소를 저장할 경우 나노튜브의 직경에 따라 수 십 wt% 이상의 수소저장이 가능할 것으로 보고되어 기존의 수소저장합금보다 높은 관심을 받고 있다. 더불어 기존의 수소저장방법에 비해 안전하고 가벼울 뿐만 아니라 저장비용이 낮은 장점이 있으며, 안정성 높고 재활용이 가능하여 친환경적이라는 큰 장점을 가지고 있다. 최근 열분해에 의해 제조된 흑연나노섬유 (GNFs)가 그 배향각도에 따라 높은 수소를 저장 하는 것으로 보고되고 있으며, CNT에 Ti와 같은 금속이 도입되었을 경우 수소분자의 CNTs 표면위에서의 spill-over 현상으로 인해 더 많은 양의 수소가 저장 가능할 것으로 평가 및 기대되고 있다.

그러나 수소를 고밀도로 안전하게 저장하는 기술의 어려움으로 인하여 수소의 응용기술에 큰 제한을 받고 있는 실정이다. 따라서 수소 응용 기술의 범용화를 가져올 수 있는 획기적인 저장재료의 개발에 요구되며, 그 저장능력의 극대화를 위하여 표면처리에 의한 신기능화 기술 및 저장 기술의 개발이 절실히 필요하다.

탄소재료의 표면 특성은 bulk 특성과 같은 구성 원소 간에 작용되는 모든 요소뿐만 아니라 추가로 free surface라는 독특한 환경에서 나타나는 상호작용의 종합적인 결과에 의해 결정된다. 따라서 이러한 상호 작용력이 발현되도록 하는 기능성들을 표면에 도입함으로써 소재의 표면특성을 조절할 수 있다. 이러한 표면개질은 그 방식에 따라 습식 및 건식으로 나누어지며, 연속공정을 통한 경제성 및 처리공정의 단순화를 위해 건식공정에 대한 연구가 다수를 이루고 있다. 주목받고 있는 처리방법으로는 상압 또는 진공플라즈마, 오존처리, 불소처리 등이 있으며, 처리조건에 따라 친수·발수성, 접착성, WBL (weak boundary layer)의 제거 및 기능성기의 도입 등과 같은 다양한 기능성을 소재의 표면에 부여할 수 있다는 등의 다양한 장점을 지니고 있기 때문에 다양한 연구가 현재 진행되고 있다.

더불어 탄소재료의 배향구조에 따른 높은 수소저장이 보고되고 있으며, 그 핵심은 흑연배향 구조에 따라 흑연층에 저장되는 수소의 용량이 결정되는 것이다. 따라서 기존의 방법을 개선하여 다양한 구조의 다공성 탄소재료에 수소의 이동을 용이하게 할 기공을 발달시킬 경우 더욱 높은 수소저장을 보일 것으로 판단되며, 이러한 기공이 발달된 다공성 탄소 (활성탄소, CNTs, GNFs) 및 기공이 제어된 탄소분자체 (CMS)에 전이금속 도입을 최적화할 시 최고의 수소저장용량을 보일 것으로 기대된다.

제 2절 연구개발의 과학기술, 사회경제적 중요성

2.1. 기술적 측면

- 수소저장능 향상을 위한 탄소계 나노재료의 개발 및 구조제어 기술.
(메조기공 탄소분자체, 다공성 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 및 흑연나노섬유 등)
- 표면처리 기술을 통한 신기능화 기술 개발.
(전 세계적으로 미 개척된 분야임)
- 탄소나노물질 표면처리기술 및 나노금속입자 도입에 의한 다양한 응용분야로의 확산 적용.
- 고기능성 나노소재의 경쟁력 확보.
- 21C 신에너지 시대로의 전환에 따른 기술력 우위 선점.

2.2. 경제·산업적 측면

- 고효율 수소저장용 카본소재 개발에 의한 에너지 선진국으로 진입
- 2005년 개발 예정인 수소자동차용에 즉시 응용 가능
(경제적, 산업적 파급효과 매우 큼)
- 카본소재 표면처리 기술의 제어에 의한 신규 산업 개척
전지의 전극산업으로의 응용 등
- 맞춤형 나노 신소재 기술 확보

2.3. 사회·문화적 측면

- 에너지와 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 나노 신기술을 선도하고
- 청정에너지 기술의 기초 및 응용연구를 통한 기술선점 및 국제경쟁력 확보
- 청정에너지 개발 및 이용에 따른 사회적, 문화적 파급효과
- 21세기의 신에너지 사업의 선도적 위치 구축 및 사회 기술적 요구에 적극 대처
- 고품질·맞춤형 탄소나노재료 설계를 통한 제품의 고급화로 산업경쟁력의 향상

제 2장 국내외 기술개발 현황

제 1절 국외기술 동향

- 탄소재료를 수소저장체로 사용하려는 시도는 1970년대 후반에 알칼리 금속을 도핑하면 수소저장량이 현저하게 증가한다는 사실이 확인되면서 부터임. 그러나 수소 저장합금에 비해 저장량이 매우 작았기 때문에 그 후로 많은 연구가 진행되지 못함.
- 탄소계 나노재료, 특히 나노튜브의 수소저장은 1997년 미국 IBM Bethuen등에 의해 처음 시도.
- Dillon 등은 다발 형태의 단일벽 나노튜브에서 수소저장능력은 5~10wt% 범위일 것으로 예측하였음. 4.2 wt%의 유사한 수소저장용량이 최근에 300K, 10 MPa에서 단일벽 나노튜브에 저장된다고 보고. 이 연구에 사용한 단일벽 나노튜브는 튜브의 평균 직경이 약 1.85 nm로 전형적인 단일벽 나노튜브보다 큰 직경의 영향으로 높은 수소저장능력을 보인다고 주장.
- Ye 등은 고순도의 절단된 단일벽 나노튜브에 수소를 저장하는 실험을 통하여 80K, 7MPa에서 8.25 wt%의 수소를 저장을 보고하였으나, 연구자들 간의 의견이 명확하지 않음.
- 최근에 Chen 등은 대기압과 약간 상승한 온도에서 알칼리 금속이 도핑된 그래파이트 섬유에 다량의 수소가 저장된다고 발표.
- 현재 탄소나노튜브의 수소 저장능을 향상을 위한 방안으로 제시되고 있는 제안은 알칼리금속의 도핑 등의 연구가 활발히 진행.
- 그러나, 표면처리기술가 탄소 나노재료의 수소저장에 미치는 영향에 대한 연구는 미비한 실정.
- 나노재료의 수소저장 기술의 국제적 표준이 정립되지 않아 재현성이 부족함.
- 이상의 결과에서 보고된 탄소재료의 평균 수소저장용량은 재료에 따라 67.55 wt% 까지 저장량을 보인다고 하지만 측정방법에 대한 국제기준 미비로 각 연구 그룹 간에 신뢰성이 확보되지 않음. 현재까지 신뢰할 수 있는 기술선진국의 수준은 2~3 wt% 정도로 판단됨.

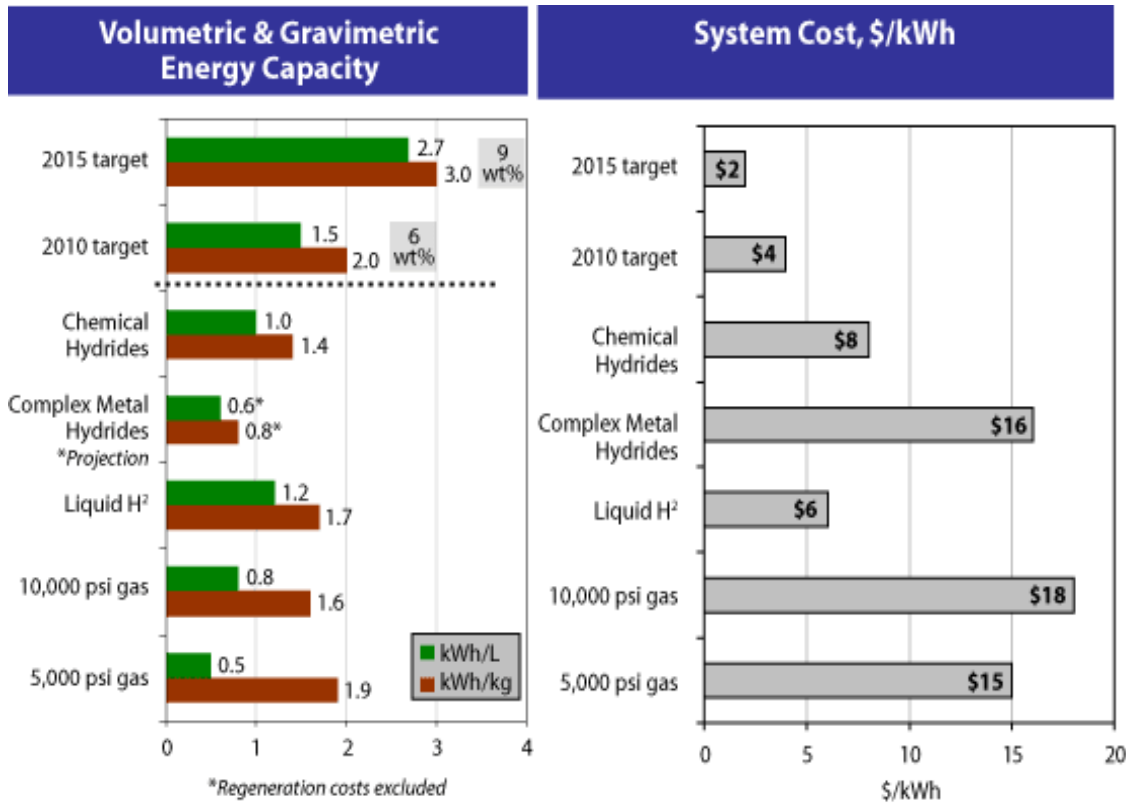
<다양한 탄소재료의 수소저장 능력>

재료	재현성 (O, X)	수소저장량 (wt%)	온도 (K)	압력 (MPa)	Ref.
SWNTs (pure purity)	X	5 ~ 10	133	0.04	Dillon
SWNTs (high purity)	X	3.5 ~ 4.5	300	0.067	
SWNTs (high purity)	X	8.25	80	7.18	Ye
SWNTs (50% purity)	X	4.2	300	10.1	C. Liu
SWNT-Ti-A10.1-V0.04	X	~7	300	0.067	Dillon
SWNT-Ti-6Al-4V	O	1.47	300	0.08	
SWNT-Fe	O	<0.005	300	0.08	
MWNTs	O	0.28	300	0.1	Wu
Li-MWNTs	X	20	473 ~ 673	0.1	Chen
K-MWNTs	X	14	<313	0.1	
Li-MWNTs	O	2.5	473 ~ 673	0.1	Yang
K-MWNTs	O	1.8	<313	0.1	
CNT film	X	8	300	0.1	Qikun
GNFs (tubular)	X	11.26	298	11.35	Chamb
GNFs (platelet)	X	53.68	298	11.35	
GNFs (herringbone)	X	67.55	298	11.35	
GNFs	X	10 ~ 13	300	8 - 11	Fan
Li/K-GNFs	X	10	300	8 ~12	Gupta

<차량용 수소저장에 대한 미국 에너지성의 2010년 기술적인 목표>
(연간 50만대 생산 가정, 출처: 미국에너지성 2005년 수소경제 발표자료)

특성	단위	목표수치	현 기술상태 (모든 재료)	
			물리적	화학적
저장 용량	wt%	6.5	5.2	3.4
방출수소 비율	%	90	99.7	90 이상
단위부피 에너지밀도	Wh/L	1100	620	1300
단위무게 에너지밀도	Wh/kg	2000	1745	1080
비용	\$/kWh	5	50	18
사용가능 횟수	cycle	500	500 이상	20~50
작동온도	C	-40 ~ +50	-40 ~ +50	+20 ~ +50
수소충전시간	min	5 이하	10	미정
수소 손실	cc/h/L	1.0 미만	1.0 미만	1.0 미만

<년도별 수소저장 목표 및 시스템 비용>



(출처: 미국에너지성 2005년 수소경제 발표자료)

제 2절 국내기술 동향

- 국내 일부대학에서 탄소나노튜브 및 기타 탄소재료를 이용한 이론 연구와 합성에 대한 연구를 추진해왔고, 최근에 다공성 탄소소재의 중요성에 대한 인식이 확산됨에 따라 여러 국립연구소와 민간기업연구소 등에서도 신 탄소재료 개발에 대한 연구를 추진하고 있음. 하지만 아직까지 수소저장을 위한 각종 다공성 탄소소재의 응용 연구 수준은 전반적으로 미미한 수준이임. 상기에서 설명한 것처럼 일부에서 신 다공성 탄소재료의 합성에 대한 연구는 이루어지고 있지만 응용측면인 표면처리를 통한 표면에너지 및 표면관능기 제어나, 나노금속도입을 통한 표면활성화, 그리고 다양한 활성화 기법을 통한 분자체 합성에 대한 연구는 체계적이지 못함.
- 한국에너지기술연구원의 수소에너지연구센터의 연구발표에 의하면 다중벽 탄소나노튜브가 12 MPa에서 최고 1.3 wt%의 수소 저장능력을 보였다고 함.
- 단일벽 탄소나노튜브의 경우 전북대 남기석, 성균관대 이영희 교수팀의 경우 이론적으로 14 wt% 정도가 나올것으로 예상하고 있음. 하지만 실제적으로 Li 및 K가 도핑된 SWNT를 이용하여 2~3

wt% 정도의 수소저장율을 발표하였음.

- 한편 본연구팀의 위탁연구기관인 충남대학교 이영석 교수팀의 경우 기존의 활성탄소섬유에 니켈 금속을 분산하여 상온에서 2.89 wt%라는 높은 수준의 연구결과를 발표하였음. (화학연에서 고비표면적 활성탄을 통한 수소저장 보고가 있으나 1.7 wt%에 그침. RIST의 경우 금속/활성탄소 복합체를 통해 수소저장을 발표하였으나, 탄소재료의 표면특성 및 기공구조제어이 이유등으로 1.0 wt%의 수준에 머무름.)
- 탄소나노섬유의 경우 주로 기술선진국 중심으로 연구되고 있으며, 현재까지 보고된 신뢰할 수 있는 결과로는 1.0~1.5 wt% 정도임. 국내의 경우 전북대에서 탄소나노섬유를 이용한 수소저장을 보고하였으나 낮은 비표면적으로 1.0 wt% 미만의 수소저장율을 보였음. 하지만 탄소나노섬유의 경우 흑연층간의 간격 및 배향구조에 따라 이론적으로 6 wt% 이상의 수소저장이 가능한 소재중 하나로 판단되고 있음.
- 고분자를 이용한 전기방사법에 의한 탄소 나노섬유제조는 한국화학연구원 및 일부 대학에서 진행되고 있으나, 전기방사법에 의한 탄소계 GNFs 및 다공성 GNFs에 대한 국내 연구는 거의 전무한 실정임.
- 특히 각종 표면처리 (플라즈마, 불소, 오존 등) 기법을 통한 기존의 탄소재료의 업그레이드 및 신규탄소재료의 합성과 금속/탄소 복합체 제조기술등은 본 연구진에 의해서만 상당 부분 연구되고 있는 형편이며 국외와 견주어 동등 또는 우위의 기술을 점유하고 있는 실정임.
- 본 연구팀은 탄소섬유, 탄소나노섬유, 다공성 탄소, 다공성 탄소섬유, 카본에어로졸, 탄소분자체, 탄소나노튜브 등의 탄소재료를 직접제작 및 다양한 표면처리법을 통한 기능성 부여에 대한 다수의 논문과 특허 및 이에 대한 원천기술을 확보하고 있음.
- 특히 고분자 전구체를 이용한 탄소분자체 (carbon molecular sieve, CMS) 개발에 있어서 미세기공에서 중기공까지 폭넓은 기공영역을 제어하는 기술을 확보하였으며, 이를 이용한 수소저장은 큰 가능성을 가지고 있음.
- 더불어 금속/탄소 복합체에 대한 수년간의 연구를 통해 1.0 nm에서 수백 nm 까지의 금속 입자경 제어 및 1 wt%에서 수십 wt% 까지의 금속 담지율 제어기술을 확보하고 있으며, 금속을 수십 초 만에 도입 가능한 전해 및 무전해 금속도입법에 대한 원천기술을 확보하고 있음.
- 한편 다양한 표면처리를 통해 탄소재료 표면의 극성/비극성, 산성/염기성을 제어하는 연구를 진행하여왔고, 이러한 처리시 공정제어를 통해 원하는 관능기를 선택적으로 도입하는 기술을 확보하였음.
- 또한 전기방사법등을 통해 나노섬유웹 및 나노장섬유 제작을 시도하였고, 이로부터 웹 및 장섬유 타입의 탄소나노섬유 및 활성탄소나노섬유의 제작에 성공함.
- 더불어 제조된 다공성 탄소섬유, 탄소분자체를 활용하여 303K, 100기압의 조건에서 2~3 wt% 이상의 수소저장 성능을 갖는 수소저장체의 개발을 성공한 바 있음.

제 3장 연구개발수행 내용 및 결과

본 과제에서 사용한 탄소나노섬유는 CVD 방식으로 제조된 (주)나노미래의 straight 형태의 섬유이다. 고성능 다공성 재료를 개발하기 위해 높은 비표면적을 가지는 다공성 탄소나노섬유를 제조하였다. 이렇게 제조된 다공성 탄소나노섬유에 전류밀도가 엄격하게 제어된 전해도금법을 이용하여 나노 크기의 니켈 입자를 도입하였다. 더불어 다공성을 지니는 신규 polystyrene 계 이온교환 수지를 이용하여 고비표면적의 탄소재료를 합성하였다. 활성화제는 KOH 3.5M을 이용하였다고 500 ml 기준으로 20 g의 이온교환수지를 초기 침착처리에 사용하였다. 이렇게 침착처리된 고분자 전구체를 900℃에서 2시간 활성화 하였다. 활성화 온도를 변수로 하였으며, 900℃ 부근에서 제조된 활성탄소의 비표면적이 2200 m²/g 이상으로 관찰되었다. 본 과제에서는 아래와 같은 분석방법들을 이용하였다.

pH 측정

제조된 다공성 탄소의 pH측정은 ASTM D3838에 따라 측정하였다. 건조시킨 각각의 다공성 탄소 0.5 g를 100℃에서 끓여 식힌 증류수 20 ml에 첨가한 후 12시간 이상 진탕시켰으며, 이후 각 용액을 membrane filter (0.4 μm, nylon)로 여과시킨 후 그 상등액의 pH를 Hanna instrument 사의 HI 9210n, pH-meter로 측정하였다.

표면 산도 및 표면 염기도 측정

전기화학적 표면처리에 의해 다공성 탄소 표면에 형성된 산소화합물에 의한 표면 산도와 표면 염기도는 Boehm의 선택 중화법에 따라 측정하였다. 먼저 표면 산도의 측정에 있어서 각 시료를 정확히 1.0 g을 취하여 250 ml 삼각플라스크에 옮긴 후 0.1 N NaOH용액 100 ml를 각각의 플라스크에 첨가하였다. 이후 공기 중의 산소에 의한 자동산화를 방지하기 위하여 완전히 밀봉한 뒤 48시간 동안 진탕시켰다. 이 진탕액을 membrane filter (0.4 μm, nylon)로 여과하여 그 상등액 20 ml를 취하여 0.1 N HCl 용액으로 적정하였다. 마찬가지로 표면 염기도의 측정도 표면 산도 측정과 같은 과정에 따라 진행하였으며, 시료 첨가용액을 0.1 N HCl로, 적정 용액을 0.1 N NaOH로 하였으며, 이때 각각의 적정에 따른 지시약으로는 메틸오렌지 및 페놀프탈레인 용액을 사용하였다.

AAS 분석

다공성 탄소에 도입된 금속의 양은 atomic absorption spectrophotometry (AAS)를 사용하여 확인하였다.

FT-IR 분석

다공성 탄소의 표면 관능기의 변화 스펙트럼을 확인하기 위하여 FT-IR 분광기 (Hartmann & Brawn Model Bomen MB 102)를 주사범위 400-4000 cm^{-1} 하에서 측정하였다.

XPS 분석

다공성 탄소의 화학적 조성의 변화는 XPS (ESCA LAB MKII; VG Scientific Co.)를 이용하여 분석하였다. XPS 측정에 사용된 X선 광원은 MgK α 를 45 °각도로 사용하였으며, chamber내의 압력은 1×10^{-9} torr로 조절하였다. C1S의 spectra의 파형분리는 PF4 (peak fit 4)를 이용하였고, base line은 linear D2, peak type은 Gauss area로 설정하여 분석하였다.

X-선 회절분석

제조된 다공성 탄소의 결정화도와 표면성분 원소의 변화를 관찰하기 위한 wide angle X-선 회절분석을 하였으며, source로 CuK α 를 장착한 Rigaku Model D/MAX-III B 분석장비를 이용하여 측정하였다.

기공구조 분석

각 시료들은 573 K에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 약 10-12 h 동안 탈기시킨 후, ASAP 2010 (Micromeritics Co.)을 이용하여 77 K에서 상대압력 (P/P_0)에 따른 N_2 기체의 흡착량을 측정하였다. BET 표면적은 BET식과 D-A식을 이용하여 등은 흡착으로부터 계산하였다. 그리고 t-plot으로부터 미세기공의 부피를 계산하였으며, pore size distribution은 Horvath-Kawazoe모델을 이용하여 결정하였다.

수소저장

각 시료들을 573K에서 잔류압력 10-3 torr 이하로 유지한 상태로 약 12 시간 탈기시간 후, Belsorp-HP (BEL Japan)을 이용하여 상온에서 100 기압까지 수소를 step-by-step 방법으로 저장량을 측정하였다. 이때 측정을 위한 샘플양은 0.3 g 이었으며, 측정온도는 $298 \pm 0.05\text{K}$ 였다.

제 1절. 이온교환능을 가진 고분자계 전구체를 이용한 탄소분자체의 합성

이온교환수지는 그 표면에 다수의 SO_3^- 그룹을 가진 독특한 재료로서 수용액 상에 방치 시, 수용액 내의 $+$ 이온과 이온교환을 일으킨다. KOH 등의 활성화제를 사용하여 이러한 이온교환수지를 활성화하는 것이 상기의 원리에 기초한 것으로 수용액 상에서 KOH는 K^+ 와 OH^- 로 분리되고 여기서 $+$ 이온은 이온교환수지의 $-$ 이온과 물리적으로 결합하게 된다. 이렇게 이온교환이 이루어진 샘플을 잘 건조후 고온에서 탄화처리하게 되면 K^+ 이온이 흡착되었던 부분에서 micro-explosion이 발생하게 되면서 다공성 구조가 발달하게 된다. 그 동안의 연구자들의 결과를 보면 KOH의 비율이 이온교환수지의 3~4배 정도일 때 가장 높은 기공구조의 발달을 유발한다고 한다. 본 실험에서는 KOH의 농도를 3.5 M로 고정한 500 ml의 KOH 용액에 20 g의 이온교환 수지를 처리 후 이를 탄화 처리하였다. 탄화공정은 질소분위기의 원통형 알루미늄 튜브를 사용하였고 활성화 온도를 500~1100°C까지 달리하였다. 승온속도는 모두 5 °C/min으로 동일하였고 활성화 온도에 도달하였을 때 그 온도에서 1시간동안 유지한 뒤 다시 5 °C/min의 속도로 냉각 처리하였다. 탄화 처리된 각각의 샘플은 0.05 M의 HCl 용액에서 세척하여 남아있는 잔류 염기성 물질을 제거하였다. 그 후 3차 증류수 3회 이상 세척하여 세척한 용액이 pH 7.0에 도달할 때까지 세척을 진행한 뒤 120°C의 오븐에서 건조 후 데시케이터에서 보관하였다.

Figure 1은 미처리 및 KOH 처리된 이온교환수지의 탄화 후 SEM 사진들이다. 나타난 것처럼 KOH가 처리되지 않은 샘플의 경우 이온교환수지 본연의 형태인 구형을 취하고 있으며 표면에 작은 구멍들이 발견되었다. 이러한 구멍들은 표면에 형성되어 있는 SO_3^- 그룹들이 온도가 증가됨에 따라 기화되면서 형성된 것으로 판단된다. 한편 KOH가 처리된 샘플의 탄화된 모습에서는 동일하게 구형을 유지하고 있으나 표면이 매우 불규칙하게 구불구불하게 관찰되었고 이를 확대한 사진에는 매우 다양한 크기의 기공이 발달되어 있음이 확인되었다.

Figure 2은 활성화제인 활성화 온도에 따라 탄화된 이온교환수지 내부의 탄소구조를 관찰한 TEM 사진이다. 나타난 것처럼 미처리 샘플의 경우 내부에 흑연층이 다수 관찰되었다. 또한 활성화 온도가 증가됨에 따라 흑연층에는 큰 변화가 나타나지 않았지만 가장 많이 활성화된 1100°C의 경우 흑연층이 발견되지 않고 전반적으로 무결정 영역만이 관찰되었다.

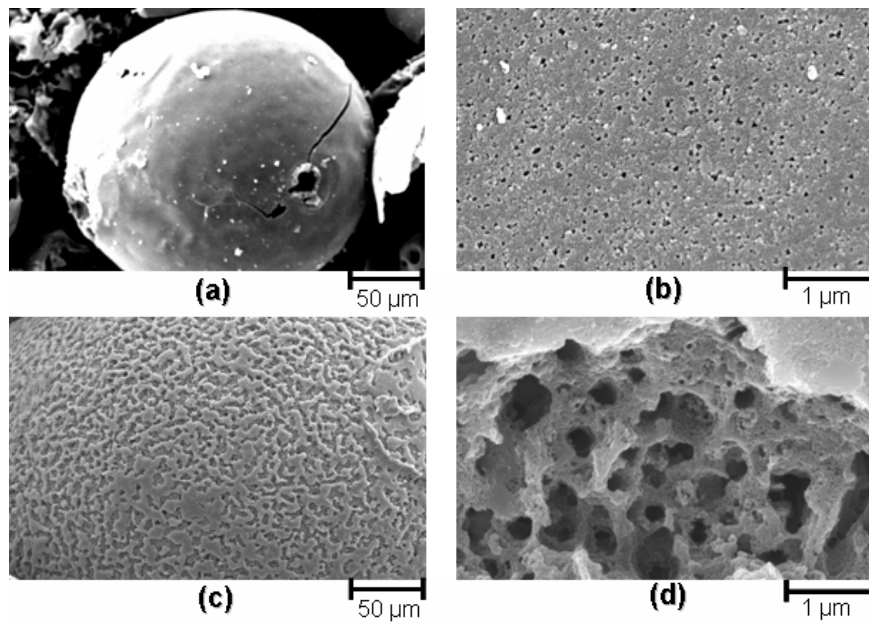


Fig. 1. 미처리 및 KOH 처리된 이온교환 수지의 탄화 후 SEM 사진: (a) 미처리 샘플의 탄화 후 모습, (b) 미처리 샘플의 표면 확대 모습, (c) KOH 처리된 샘플의 탄화 후 모습, (d) KOH 처리된 샘플의 표면 확대 모습.

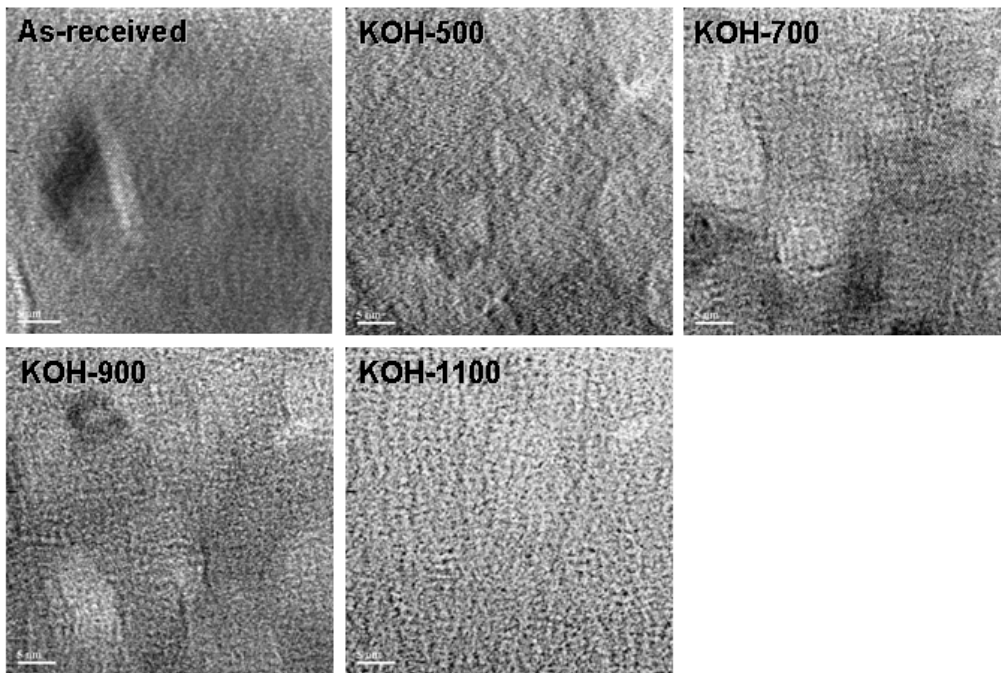


Fig. 2. KOH 처리 농도에 따른 탄화된 샘플의 TEM 사진

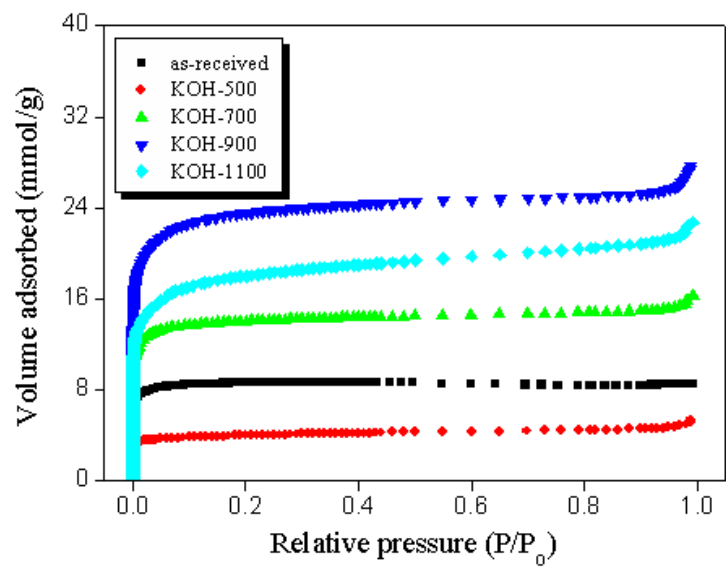


Fig. 3. 활성화 온도에 따른 탄화된 이온교환수지의 N₂/77K 등온흡착곡선

Figure 3는 활성화 온도에 따른 탄화된 이온교환수지의 $N_2/77K$ 등온흡착곡선이다. 특이한 점은 KOH 처리된 뒤 $500^\circ C$ 에서 탄화된 샘플이 미처리 샘플보다 낮은 흡착특성을 보였는데 이는 $500^\circ C$ 가 상대적으로 낮은 온도이기 때문에 충분한 탄화가 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다. 이 샘플을 제외한 나머지 샘플에 경우에서 활성화 온도가 증가됨에 따라 질소흡착특성이 증가되는 것이 발견되었다. 하지만 $1100^\circ C$ 에서 탄화시킨 샘플의 경우 흡착량이 감소하였는데 이는 과도한 활성화로 인해 미세기공간의 벽이 허물어지는 현상이 발생된 것으로 추측된다. $1100^\circ C$ 에서 활성화된 샘플의 경우 상대압이 증가함에 따라 등온흡착곡선의 증가 기울기가 다른 샘플에 비해 상대적으로 큰 것을 확인 할 수 있으며, 이가 바로 미세기공 붕괴에 따른 중기공의 증가에 대한 증거라 판단된다. 한편 모든 샘플은 약간의 중기공을 가졌으며 미세기공이 주로 발달된 Type 1의 형태를 취하고 있음을 알 수 있다. 이로 미세기공의 기공분포도를 Figure 4에 나타내었다. 나타난 것처럼 등온흡착곡선과 유사한 경향의 결과가 관찰되었고 특이한 점이 활성화 온도가 증가됨에 따라 기공분포도가 우측으로 조금씩 이동하였다. 즉, 전반적으로 미세기공이 커지는 현상이 발견된 것이다.

Table 1은 제조된 샘플의 기공특성을 나타낸 것이다. 등온흡착곡선에서 예측할 수 있는대로 $900^\circ C$ 에서 탄화한 샘플에서 가장 높은 비표면적을 나타내었으며, $1100^\circ C$ 에서 다시 감소하는 것이 관찰되었다. 본 실험의 결과 제조된 다공성 재료는 기본적으로 활성화 온도가 증가됨에 따라 비표면적은 증가되는 것을 확인 할 수 있었으며, 미세기공도의 경우 미처리에 비해 활성화된 샘플들은 모두 높은 미세기공 분포를 갖는 것이 확인되었다 ($1100^\circ C$ 제외).

Figure 5는 액체질소의 온도에서 1기압까지의 수소저장 거동을 살펴본 것이다. 미처리 샘플의 경우 수소흡착량은 약 100 cc 정도로 작은 반면 미처리 샘플보다 높은 비표면적을 가지는 다공성 탄소들의 경우 최고 300 cc까지 수소를 흡착하는 것을 확인 하였으며, 이로 비표면적의 증가가 수소저장량을 결정하는 중요한 요소임을 확인하였다. 특이한 점은 $700^\circ C$ 에서 탄화한 샘플의 경우 그 비표면적이 약 $1251 m^2/g$ 으로 $900^\circ C$ 에서 탄화한 샘플의 $2220 m^2/g$ 보다 매우 작은데도 불구하고 수소저장량을 높게 나타냈다. 이러한 결과는 수소저장이 비표면적에만 지배되는 것이 아니고 다른 인자, 즉 미세기공도나 평균기공직경 같은 요소에 의해서도 크게 영향을 받는 것으로 판단된다.

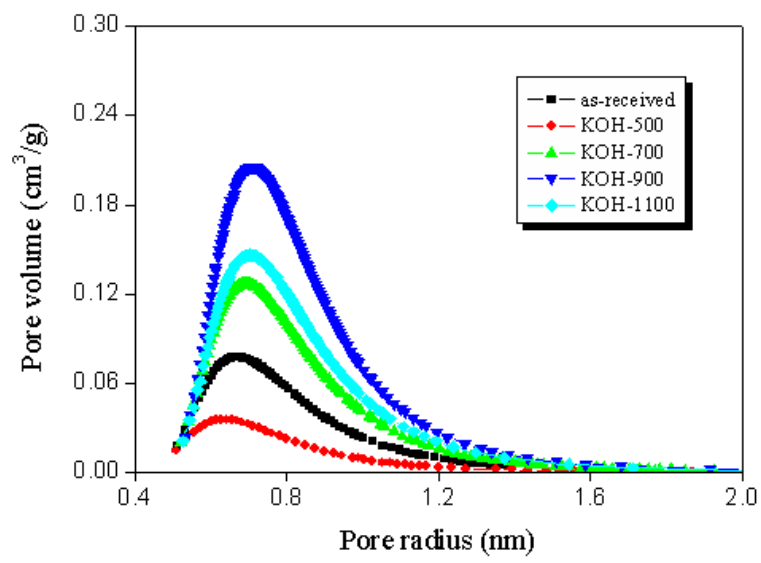


Fig. 4. 활성화 온도에 따른 탄화된 이온교환수지의 미세기공분포도

Table 1. 활성화 온도에 따른 탄화된 이온교환수지의 기공특성

	S_{BET}	V_{T}	V_{mc}	V_{ms}	F_{ms}	R_{ms}
As-received	772	0.298	0.275	0.023	7.7	7.73
KOH-500	347	0.190	0.139	0.051	26.8	10.95
KOH-700	1251	0.567	0.506	0.061	10.8	9.06
KOH-900	2220	1.099	0.895	0.204	18.6	9.5
KOH-1100	1538	0.794	0.594	0.2	25.2	10.32

^aSpecific surface area (m^2/g), ^bTotal pore volume (cm^3/g),
^cMicropore volume (cm^3/g), ^dMesopore volume (cm^3/g),
^eFraction of mesopore (%), ^fAverage pore radius (\AA)

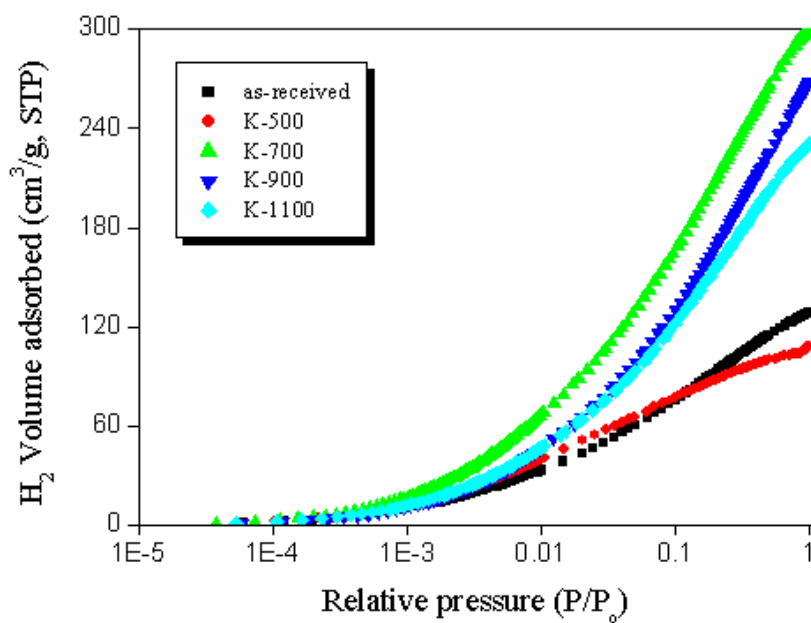


Fig. 5. 77K에서의 수소저장 특성

Figure 6은 다양한 다공성 재료들의 수소저장 거동을 나타낸 것이다. 활성탄소, 활성탄소섬유, 다공성 나노탄소섬유 (뒤에서 언급할 예정), 메조기공을 가진 다공성 탄소재료 등을 관찰하였다. 관찰결과 비표면적이 클수록 높은 수소저장량을 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 PGNFs의 경우 그 비표면적이 $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 ACs ($1500 \text{ m}^2/\text{g}$)보다 높은 비표면적을 가짐에도 낮은 수소저장량을 보였다. 이는 PGNFs의 미세기공도가 약 30%으로 중기공을 매우 많이 함유하기 있기 때문으로 판단된다. 수소의 경우 그 직경이 질소보다 작으면 CO_2 와 비슷한 크기 때문에 질소가 들어갈 수 있는 내부 기공속으로도 쉽게 들어갈 수 있는 특성이 있다. 따라서 본 실험에서 기공도를 판단하는 probe인 질소흡착 등온곡선에서 구해진 결과와는 다소 틀린 수소저장 결과를 얻게 되었다고 판단된다. 한편 위 실험에서 제조한 다공성 탄소 ($1700 \text{ m}^2/\text{g}$)의 경우 100기압에서 0.35 wt%정도의 낮은 수소저장량을 보였다. DOE 기준으로 6.5 wt%의 수소를 저장할 수 있어야 경제성을 확보할 수 있기 때문에 본 실험을 통해 탄소 단일계통의 저장재료로는 목표달성에 어려움이 있음을 확인 하였으며, 금속을 함유한 다종의 복합 재료를 통해 수소저장을 시도해야 함을 알 수 있었다.

Figure 7은 미세기공도가 수소저장에 미치는 영향을 고찰하기위해 비슷한 비표면적을 가지는 다공성 탄소재료를 미세기공도를 다르게 제작하여 100 기압 하에서 수소저장량을 비교하였다. 나타난 것처럼 70%의 미세기공도를 가지는 샘플의 경우 100 기압에서 0.35 wt.%정도의 저장량을 보이는 반면 비표면적은 도리어 작지만 88%의 미세기공도를 가지는 샘플의 경우 100 기압에서 0.55 wt.% 수소저장량을 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 이를 통해 위에서 언급하였던 수소저장에 미치는 미세기공의 효과에 대해서 다시 한 번 확인이 가능하였으며, 최적의 수소저장을 위한 다공성 탄소재료의 개발을 위해서는 높은 비표면적과 높은 미세기공도를 동시에 갖춘 재료의 개발이 필수적임을 확인하였다.

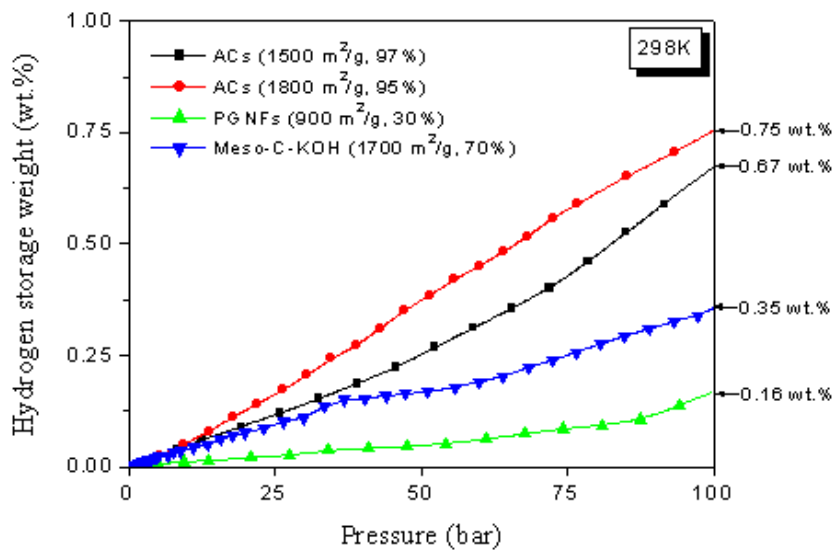


Fig. 6. 다양한 재료들의 수소저장 거동 (298K, 100기압)

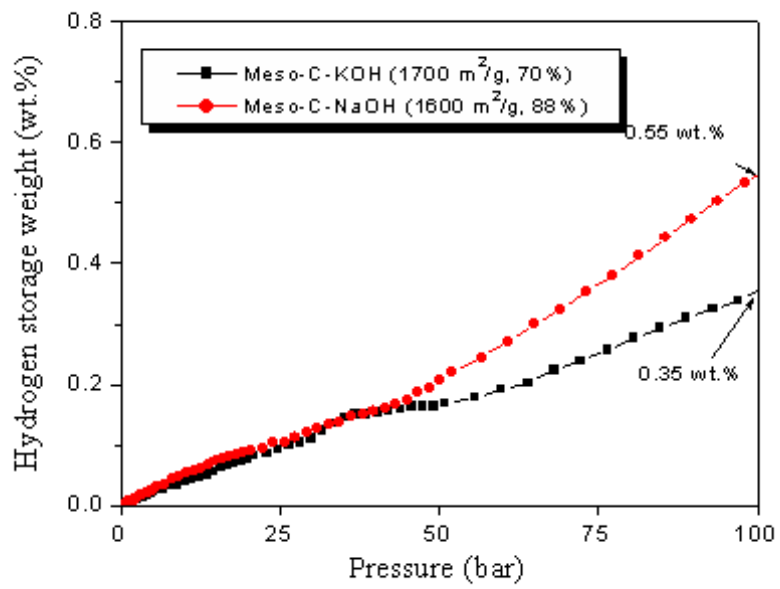


Fig. 7. 다양한 재료들의 수소저장 거동 (298K, 100기압)

제 2절 나노금속입자가 도입된 다공성 탄소나노섬유

Figure 8은 본 과제에서 사용한 탄소나노섬유의 정제 전후의 XRD 및 EDS 결과이다. 나타난 것처럼 정제 전의 탄소나노섬유는 $2\theta = 12^\circ$ 부분에서 비결정질 탄소에 의한 peak을 나타내는 것이 발견되었으며, C (002) peak는 약 25° 부분에서 발견되었다. 12° 부근의 비결정질 탄소 peak은 탄소나노섬유의 합성시 섬유 표면에 부착형성된 것으로 판단되며, 정제과정 (기-액상 산화)에서 모두 사라진 것을 확인 할 수 있었다. 한편 정제후 C(002) peak의 intensity 또한 증가되는 것이 발견되었는데 이는 정제과정에서 비결정질 부분이 감소됨에 따라 전반적으로 결정질 영역이 증가하였기 때문으로 판단된다. 정제과정 중 산처리의 효과는 EDS를 통해 확인이 가능하였다. 그림 1에 나타난 것처럼 정제후 금속의 peak들이 사라지는 것이 관찰되었는데 이는 고농도의 염산처리로 처음 탄소나노섬유의 합성시 촉매로 사용되었던 금속물질들이 모두 용해되었음을 의미한다.

다공성을 지닌 탄소나노섬유를 제조하여 위하여 고순도의 이산화탄소 활성화법을 사용하였다. 위에서 정제된 탄소나노섬유 약 5 g을 취하여 석영재질의 튜브형 furnace의 중앙부에 위치시킨 다음 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 활성화 온도까지 상승시켰다. 온도가 상승될 때에는 이산화탄소가 아닌 고순도 질소가스를 $50\text{ cc}/\text{min}$ 의 유량으로 분위기를 조성하였고 활성화 온도에 도달한 후부터 2시간동안 $100\text{ cc}/\text{min}$ 의 유량으로 이산화탄소 분위기를 조성하여 활성화시켰다. 활성화 온도는 $800\sim 1050^\circ\text{C}$ 까지 다양하게 하였으며, 활성화 온도에 따라 샘플의 이름을 P800, P900, P950, P1000, 및 P1050으로 명명하였다. 활성화가 끝난 샘플은 모두 3차 증류수에서 세척한 뒤 밀봉하여 데시케이터에 보관하였다.

Figure 9는 활성화 전후의 다공성 탄소나노섬유의 $\text{N}_2/77\text{K}$ 흡착특성을 평가한 것이다. 나타난 것과 같이 활성화가 되지 않은 탄소나노섬유의 경우 매우 낮은 질소흡착을 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 활성화 된 탄소나노섬유의 경우 활성화 온도가 증가됨에 따라 질소흡착량이 매우 큰 폭으로 증가되는 것이 확인되었다. 더불어 등온흡착곡선이 초반 낮은 상대압에서 큰 폭으로 상승하다가 중간부분에서 전반적으로 상승하며 후반 부분에서 다시 큰 폭으로 상승하는 구조로 볼 때 미세기공과 중기공 그리고 대기공이 전반적으로 혼합된 형태임이 추측 가능하다. 또한 활성화 온도 1000°C 이상부터 저압부분의 흡착량이 큰 폭으로 증가되는 것을 통해 탄소나노섬유가 950°C 까지는 안정적이다 그 후에 활성화가 전반적으로 발생함을 알 수 있었다.

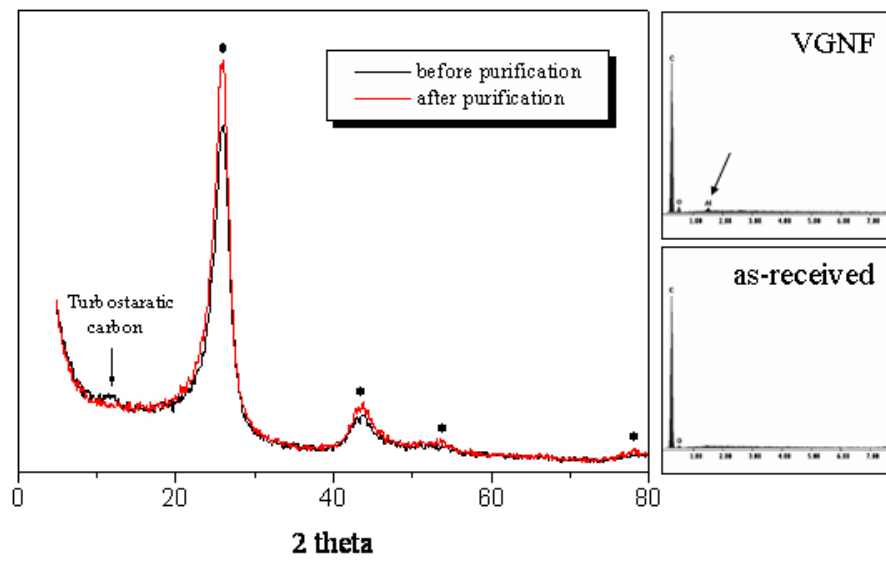


Fig. 8. 정제 전후의 탄소나노섬유의 XRD 및 EDS 결과

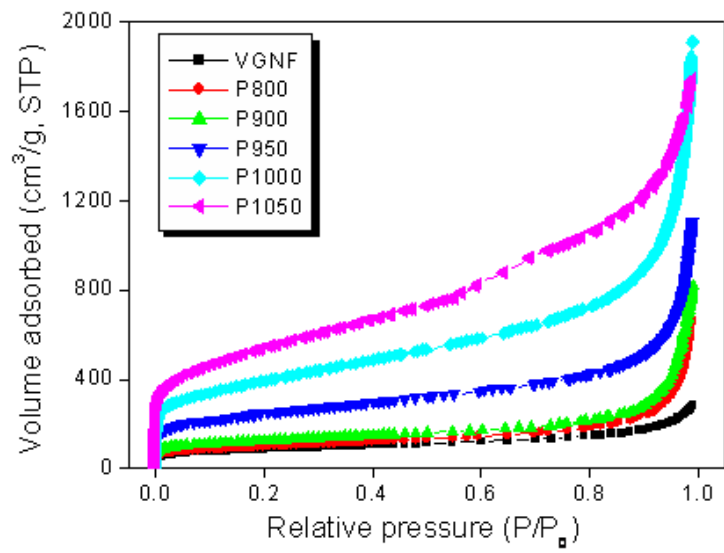


Fig. 9. N₂/77K 등온흡착선

Figure 10은 활성화 전후의 다공성 탄소나노섬유의 표면 산도 및 활성화 온도에 따른 탄소 수율을 나타낸 것이다. 나타난 것처럼 표면산도의 경우 활성화 전에는 약한 pH 7.35 정도로 중성에 가까운 약한 염기성을 나타내며 활성화가 진행될수록 표면의 산성도가 점차적으로 증가되는 것이 확인되었다. 이러한 변화는 특히 950°C 이상에서 크게 발생되었는데 이러한 결과는 흡착특성과 동일한 이유로 예측된다. 즉 950°C 이상에서 활성화가 활발하게 일어남으로 인해 다양한 기공구조의 발달 및 표면에 산소를 포함하는 산성관능기들이 큰 폭으로 도입되었기 때문으로 판단된다. 또한 활성화 온도가 높아짐에 따라 이러한 관능기의 도입 또한 활발해진 것으로 추측되며 이가 표면 산도의 감소 즉 표면의 산성화를 유도한 것으로 판단된다.

탄소수율의 경우 상기의 흡착특성 및 표면 산도의 경향과 유사한 결과를 나타내었다. 900°C까지는 약 75%의 높은 수율을 나타내다가 그 이상에서는 큰 폭으로 감소되기 시작해 1050°C에서는 수율이 60% 정도로 감소되었다. 하지만 표면 산도와는 달리 1000°C 이상에서 급격한 변화는 관찰되지 않았다. Table 2는 Figure 9의 등온흡착곡선을 기초로 BET, DR, BJH 등의 식을 이용하여 기공구조를 분석한 것이다.

정제된 탄소나노섬유의 경우 비표면적은 317 m²/g 정도로 일반적인 활성탄소에 비해 상당히 낮은 비표면적 값을 가지는 것을 확인 할 수 있다. 또한 미세기공 및 중기공 분율이 각각 28.5와 71.5%로 중기공이 상당부분을 차지하기 있는 재료임을 알 수 있다. 하지만 활성화가 진행됨에 따라 비표면적은 점차적으로 상승하여 최고온도인 1050°C에서 활성화된 다공성 탄소나노섬유의 경우 비표면적은 2050 m²/g, 총기공부피는 2.697 cm³/g으로 기공구조가 매우 발달된 재료가 만들어 졌음을 확인 할 수 있었다. 미세기공의 경우 0.725 cm³/g으로 비활성화된 샘플의 0.125 cm³/g 보다 600% 증가된 것이 확인되었으며, 중기공의 경우 0.314 cm³/g에서 1.972 cm³/g으로 800% 증가되었다. 하지만 미세기공 분율 및 중기공 분율은 큰 차이를 나타내지 않았다. 한편 평균 미세기공직경의 경우 거의 변하지 않았으나, 평균 중기공직경의 경우 46.8 Å에서 62.5 Å로 50% 정도 상승된 것이 확인 되었다. 이러한 이유는 활성화 과정에서 표면산화로 인해 내부에 감추어져있던 closed pore의 외부발현에 따른 기공구조의 발달 및 섬유에 붙어있는 등에 의한 중기공 등의 발달 때문으로 판단된다.

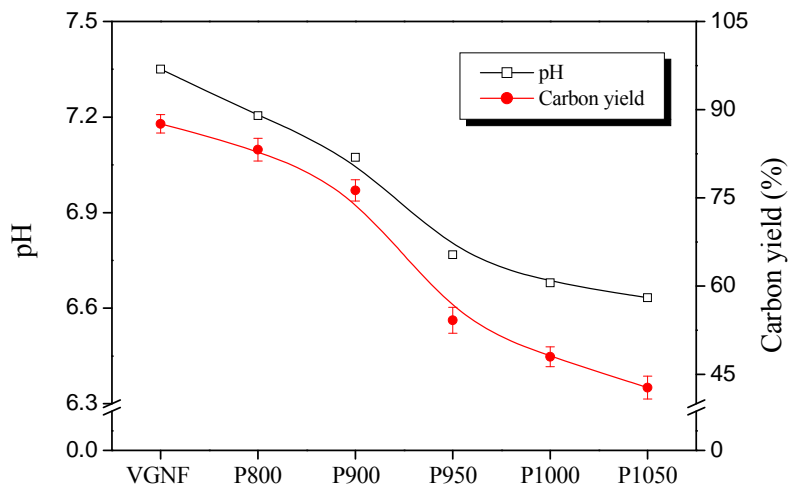


Fig. 10. 탄소나노섬유의 활성화 전후의 표면 산도 및 활성화 온도에 따른 수율

Table 2. 탄소나노섬유의 활성화 전후 기공특성

	S_{BET}	V_{T}	V_{mc}	V_{ms}	F_{mc}	F_{ms}	R_{mc}	R_{ms}
VGNFs	317	0.439	0.125	0.314	28.5	71.5	8.89	46.8
P800	353	1.029	0.131	0.898	12.7	87.3	8.78	86.6
P900	456	1.266	0.175	1.091	13.8	86.2	8.68	76.3
P950	852	1.715	0.331	1.384	19.3	80.7	8.65	65.0
P1000	1400	2.125	0.511	2.446	24.0	76.0	8.69	60.5
P1050	2050	2.697	0.725	1.972	27.0	73.0	8.72	62.5

S_{BET} : Specific surface (m^2/g), V_{T} : Total porevolume (cm^3/g),

V_{mc} : Micropore volume (cm^3/g), V_{me} : Mesopore volume (cm^3/g),

F_{mc} : Fraction of micropore (%), F_{me} : Fraction of mesopore (%),

R_{mc} : Average radius of micropore (\AA), R_{me} : Average radius of mesopore (\AA)

Figure 11는 활성화 전후의 탄소나노섬유의 SEM 사진이다. 나타난 것처럼 활성화 전 탄소나노섬유는 직경 100~200 nm 정도의 straight type의 장섬유 형태를 지닌다. 하지만 직경의 균일성은 다소 떨어지는 것이 확인 되었다. 한편 1050°C에서 활성화된 탄소나노섬유의 경우 평균 직경이 100 nm 이하인 것을 관찰할 수 있다. 하지만 섬유의 단락에 의한 단섬유화 같은 현상은 나타나지 않았다. 아래쪽의 그림은 활성화된 탄소나노섬유의 SEM 사진의 확대 사진으로 섬유의 직경이 50 nm 정도임이 관찰되었고 섬유의 표면이 울퉁불퉁하게 상처가 나있는 것이 확인되었다. 이러한 현상은 이산화탄소 활성화 과정에서 표면산화에 의해 표면에 스크래치가 발생된 것으로 판단되며, 이러한 부분에서 주로 기공이 발달되었을 것으로 기대된다.

Figure 12는 활성화 전후의 탄소나노섬유의 TEM 사진이다. SEM 사진과 동일하게 활성화 전에는 탄소나노섬유의 표면은 매우 매끈한 것이 관찰되었으며, 확대 TEM에서도 표면에 매우 규칙적임이 확인되었다. 하지만 활성화 후에는 표면을 보푸라기와 같은 조직이 가늘게 덮고 있는 것이 확인되었으며, 이를 확대해본 결과 표면이 울퉁불퉁하게 굴곡져 있는 것이 확인되었다. 이러한 현상들은 앞에서 설명한 바와 같이 이산화탄소 활성화 과정에서 표면산화에 의한 불규칙적인 표면구조형성에 의한 것으로 판단된다. 하지만 인상적인 것은 섬유의 단락이 크게 발생하지 않은 점이며, 이러한 단락의 발생하지 않음에 따라 섬유의 고유의 특성이 크게 감소되지 않는 범위내에서 활성화가 이루어진 것으로 판단된다.

다공성 탄소나노섬유를 수소저장에 응용하기 위해 표면에 전해 도금방식으로 니켈을 도입하였다. 실험방법에 나온 것과 동일한 조건에서 도금을 실시 하였으며, 도금시간과 전류밀도를 변수로 하여 니켈 입자의 크기와 도금량을 제어하였다.

Figure 13은 니켈도금에 따른 니켈/다공성 탄소나노섬유 복합체의 XRD 결과이다. 일반적으로 전해도금 방식으로 니켈이 도입된 탄소섬유의 경우 XRD상에서 그 함량이 30%를 넘어가지 않으면 고유의 peak이 잘 관찰되지 않는 경향이 있다. 하지만 Figure 6에서는 2 theta=43° 부분에서 고유의 니켈 peak이 관찰되었으며, intensity는 동일한 30분의 도금시간에서 전류밀도가 증가됨에 따라 증가되었다.

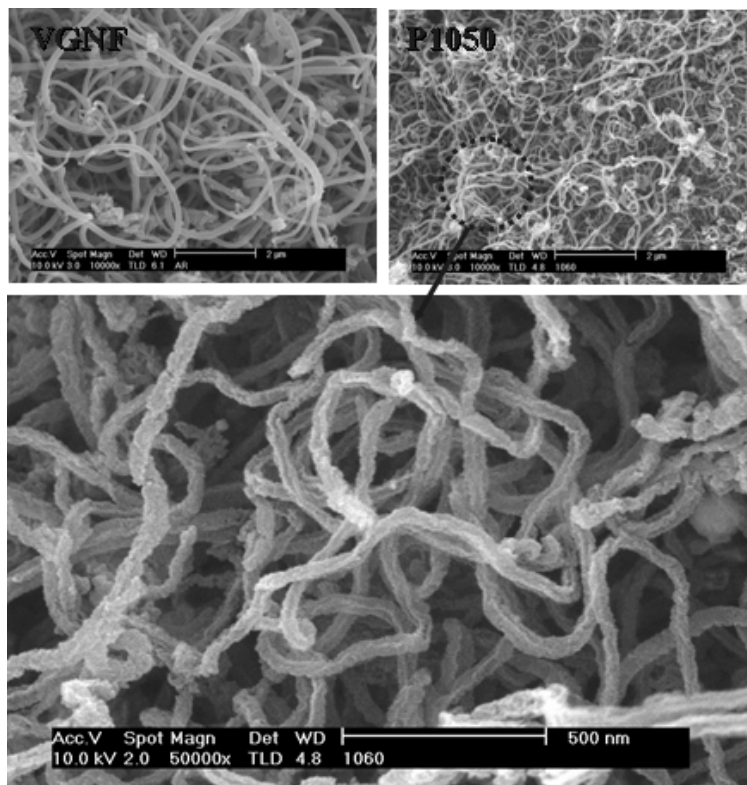


Fig. 11. 활성화 전후의 SEM 사진 및 1050°C에서 활성화된 탄소나노섬유의 사진

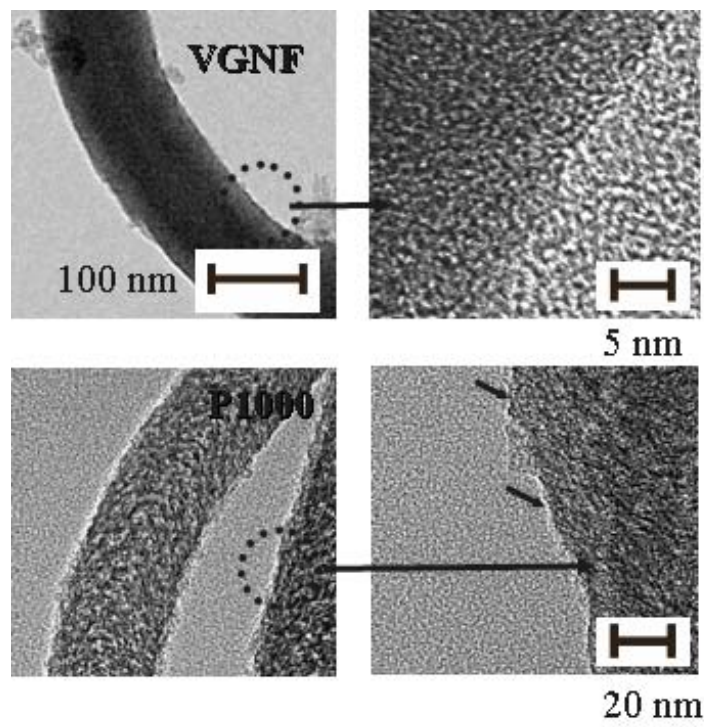


Fig. 12. 활성화 전후의 다공성 탄소나노섬유의 TEM 사진

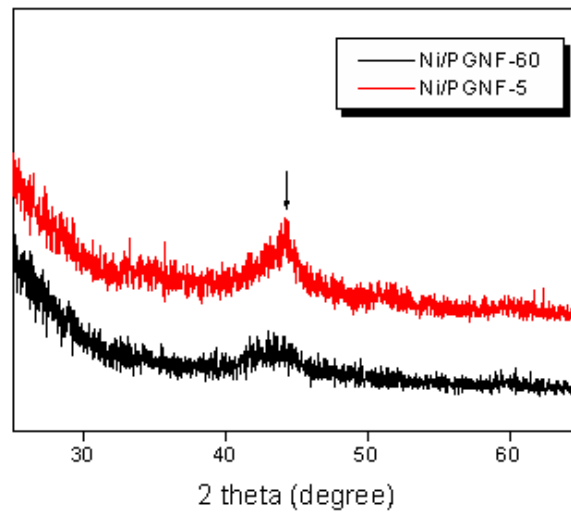


Fig. 13. 1050 °C에서 활성화된 다공성 탄소나노섬유를 지지체로 전해 니켈 도금된 샘플의 XRD 패턴

Figure 14는 도금조건을 다르게 하여 금속을 도입시켰을 때 금속입자경의 변화를 나타낸 것이다. 위 그림의 경우 금속입자가 5 nm 이하로 1차년도 목표치를 달성한 반면 아래 그림의 경우 금속입자가 10~20 nm 크기로 매우 큰 것을 확인 하였다. 이러한 결과는 도금시 전류밀도의 세기에 따라 결정되는 것으로 전류밀도가 강하게 그리고 한번에 오래 지속될 때 금속입자경이 커지는 현상을 발견하였다.

본 과제를 통해 제조된 금속/다공성 탄소재료의 수소저장 최종결과를 Figure 15에 나타내었다. 다공성 탄소나노섬유와 중기공을 함유한 다공성 탄소재료에 니켈의 함량을 달리하여 도입 하였을 때, 상온 100기압에서 각각 2.1 wt.%와 2.6 wt.%의 수소가 저장되는 것을 확인하였으며, 이로 본 1차년도의 목표치인 2.0 wt.%를 초과한 결과값을 얻을 수 있었다. 향후 최적화된 탄소재료 즉, 높은 비표면적과 미세기공을 가진 재료와 최적화된 금속도금 조건 즉, 입자경, 함량, 금속종류가 이루어지면 2단계 최종목표인 4.0 wt.% 이상의 수소저장 및 사업최종 목표인 6.5 wt.%의 수소저장도 가능해 질 것으로 기대된다.

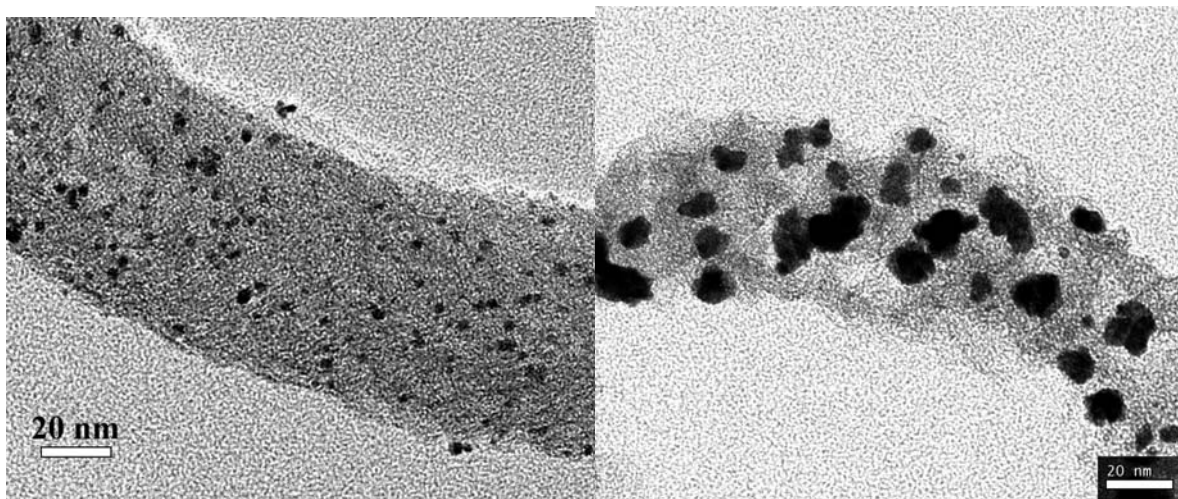


Fig. 14. 금속이 도입된 다공성 탄소나노섬유의 TEM 사진.

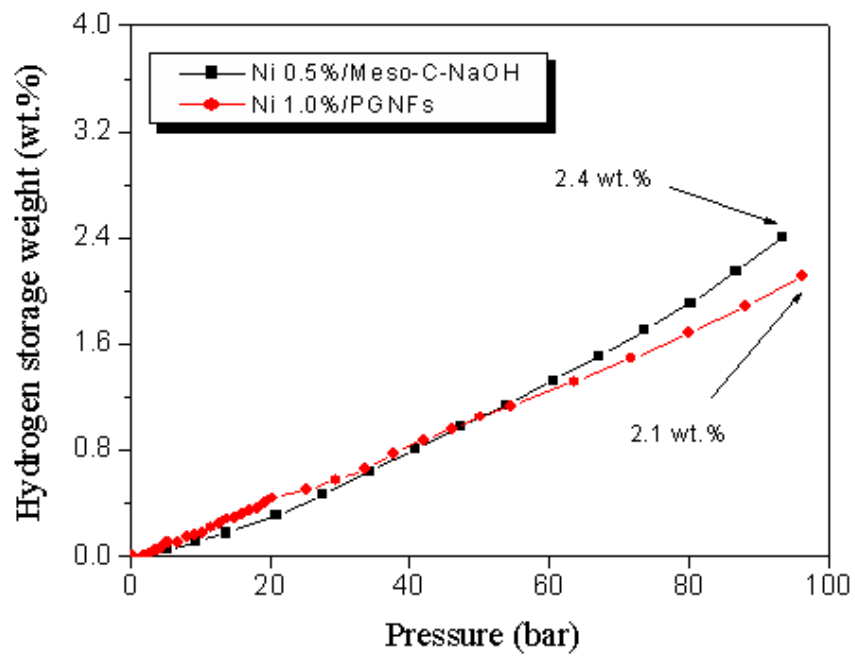


Fig. 15. 상온, 100 기압에서의 수소저장 거동

제 3절. 표면처리된 활성탄소섬유의 수소저장 특성

본 과제에서는 상용화된 활성탄소섬유에 기상 및 액상 표면처리를 통해 활성탄소섬유의 기공구조 변화가 수소저장에 미치는 영향에 대해서 먼저 고찰하여 보았다. 실험결과, 초미세기공의 분율이 증가됨에 따라 수소저장량이 증가되는 경향이 있음을 확인하였으며, 이를 통해 단순한 비표면적의 증대만이 아닌, 기공의 정밀한 제어가 필요함을 확인하였다. 또한 1차년도에 제조한 고비표면적 다공성 탄소나노섬유에 백금 나노입자를 도입 시 수소저장능이 변화되는 것을 확인하였다. 금속입자의 도입 시, 초기에는 금속량이 증가됨에 따라 수소저장량도 상승하였으나, 일정 금속량 이후에는 더 이상 증가되지 않았는데 이는 다량의 금속이 도입되면서 큰 금속클러스터를 형성하게 되어 실제적으로 활용 가능한 금속 면적이 줄어들었기 때문으로 확인되었다. 한편, 본 2차년도에 새롭게 도입한 기능성 흑연소재를 액상 산처리를 통해 제조하였다. 흑연은 층상구조로 되어 있으며, 층간 간격은 전형적인 물리적 결합 길이인 3.354Å으로 이를 임의적으로 팽창시킬 때, 원하는 크기의 기공이 형성 가능하다. 본 과제에서는 다양한 산처리를 통해 초미세기공을 흑연에 부여하는 실험이 이루어 졌으며, 이렇게 제조된 기능성 흑연에 일부 금속을 도입하였을 때 매우 높은 수소저장이 이루어지는 것을 확인하였다. 또한 금속이 도입된 다공성 탄소재료에서 수소가 저장되는 기존 R. T. Yang의 Spill-over 모델의 문제점을 즉시하고 새로운 모델을 제시하였다.

본 연구는 활성탄소섬유의 표면처리에 따른 기공구조의 변화를 관찰하고, 이러한 기공구조의 변화가 저온에서 수소저장에 미치는 영향을 고찰하기 위함이다. 본 연구에서 사용한 활성탄소섬유는 Taiwan Carbon Co.의 제품으로 비표면적이 2100 m²/g이다. 표면처리전 모든 활성탄소섬유는 에탄올에서 세척하였으며, 건조오븐에서 120℃의 온도로 12 시간 건조하였다. 이렇게 건조된 샘플은 미처리 샘플로서 V-ACFs로 명명하였다.

표면처리 방법은 오존처리, 플라즈마 처리, 불소처리 및 양극산화법으로 하였으며, 각각의 조건은 오전의 경우 OZONIA사의 오존 발생기를 이용하여 6 g O₃/h의 농도로 상온에서 1 시간 동안 처리하였으며, 오존처리된 샘플은 O-ACFs로 명명하였다. 양극산화 처리의 경우 1.0 M NaOH의 전해질을 사용하였으며, 50 mA/cm²의 전류밀도에서 10 분간 처리하였으며, 모든 처리는 상온에서 이루어졌으며, 처리된 샘플은 A-ACFs로 명명하였다. 불소처리는 특수하게 제작된 직접 불소화 장치를 이용하였다. 처리전 반응구간은 0.1 Pa까지 진공을 잡았으며, 불소처리 시에는 0.1 MPa로 30분간 처리하였으며, 처리된 샘플은 F-ACFs로 명명하였다. 플라즈마 처리는 0.1%의 산소를 함유한 Ar가스를 캐리어 가스로 사용하였다 (5 l/min). 처리조건은 13.56 MHz radio frequency, 150 W로 하였으며, 처리된 샘플은 P-ACFs로 명명하였다. 모든 처리된 샘플들의 N₂/77K 총 흡착량은 550-650 cm³/g 범위의 샘플들을 비교하기 위해 선택하였으며,

이를 통해 기공구조가 수소저장에 미치는 영향만을 고찰하였다.

Table 3은 각각의 처리에 따른 기공구조의 변화를 나타낸 표이다. V-ACFs의 경우 비표면적이 $2100 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도인 반면 모든 처리된 샘플은 1610~90 정도로 표면처리시 비표면적이 감소됨을 확인하였다. 또한 기공부피의 경우도 동일하게 미처리 샘플에 비해 처리된 샘플들은 모두 감소된 것을 확인하였다.

한편 미세기공분율의 경우 일부 차이를 보였다. F-ACFs 및 P-ACFs는 다른 처리된 샘플에 비해 높은 미세기공분율을 나타내었다. 한편, F-ACFs는 평균기공경도 다른 샘플에 비해 상대적으로 낮은 값을 보이는 것이 확인되었다. 일반적으로 표면처리 시, 표면에 두가지 반응이 동시에 일어난다. 첫째는 표면처리에 따른 표면식각 작용이며, 다른 한가지는 이러한 식각된 부분을 중심으로 새로운 관능기가 형성되는 것이다. 이러한 반응은 즉각적으로 다공성 탄소의 비표면적의 감소를 가져오는 것이 일반적인 견해이다. 하지만 본 연구를 통해 각각의 표면처리에 따른 효과를 관찰하였을때 표면처리 방법에 따라 다른 식각 및 관능기 형성을 보이는 것을 확인한 것이다. 즉, 불소처리의 경우 관능기의 형성이 매우 크게 나타나는 것으로 판단되며, 이러한 이유는 미세기공 분율의 증가 및 평균 기공경의 감소 때문이다. 일반적으로 식각이 주요 반응일 경우 미세기공 분율은 감소하는 것이 필수적이다. 따라서 미세기공 분율이 증가했다는 것은 식각과 함께 관능기의 형성이 이루어졌음을 의미한다.

Figure 16은 각각의 샘플들의 77K에서의 질소흡착실험 결과이다. 앞서 Table 3의 결과에서 유추할 수 있듯이 V-ACFs에 비해 모든 처리된 샘플들의 흡착량은 감소된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 17는 극저압에서의 질소흡착 특성을 보기위해 상대압을 로그스케일로 변환하여 나타낸 것이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 F-ACFs의 경우 낮은 압력에서 급격하게 상승되는 부분이 확인되었으며, 이는 해당 압력에서 채워지는 균일한 기공을 다수 가지고 있는 것을 의미한다. 앞서 Table 3에서 관찰되었듯이 F-ACFs는 타 샘플에 비해 높은 미세기공분율 및 낮은 평균기공경을 보였다. Figure 17에서 관찰된 특정압력에서의 높은 질소흡착은 이러한 이유에서 기인된 것으로 판단된다.

Figure 18는 미세기공직경분포를 나타낸 것이다. 예상할 수 있는 것처럼 미처리 샘플이 가장 많은 양의 흡착을 보였으며, 0.6~1.0 nm 정도에서 가장 많은 기공이 존재하는 것이 확인되었다. 특이한 점은 F-ACFs의 경우 타 샘플들에 비해 보다 작은 기공경 부분으로 그 중심이 틀어져 있음이 관찰되었다. 이러한 현상은 타 샘플에 비해 F-ACFs의 미세기공직경 분포가 더 작은 영역에서 형성됨을 의미한다.

Table 3. Textural Properties of the ACFs as a Function of a Surface Treatment Method

	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$	$V_{\text{total}}^{\text{b}}$	$V_{\text{micro}}^{\text{c}}$	$F_{\text{M/T}}^{\text{d}}$	R_{d}^{e}
V-ACFs	2100	1.22	1.15	0.943	1.16
O-ACFs	1630	0.84	0.80	0.952	1.03
P-ACFs	1690	0.88	0.85	0.965	1.04
F-ACFs	1610	0.80	0.78	0.975	0.99
A-ACFs	1655	0.86	0.82	0.953	1.04

^aSpecific surface area (m^2/g),

^bTotal pore volume (cm^3/g),

^cMicropore volume (cm^3/g),

^dFraction of micropore (%),

^eMean pore radius (nm)

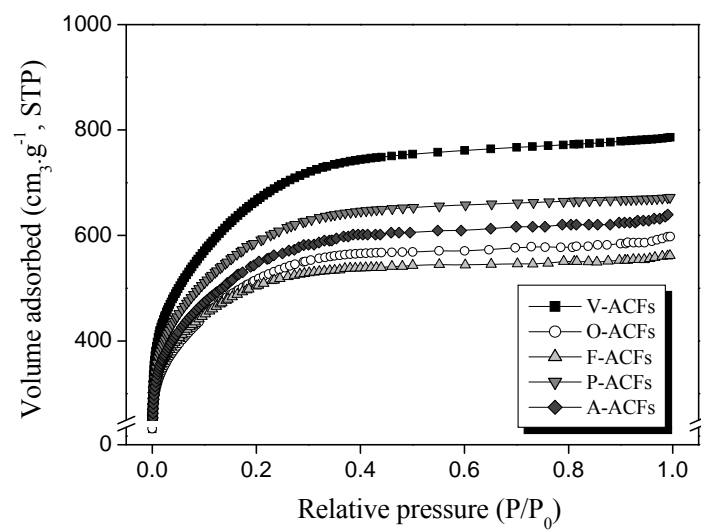


Fig 16. N₂/77K isotherm curves of ACFs as a function of a surface treatment method

Figure 19는 각 샘플들의 77K에서의 수소저장 결과이다. 미처리 V-ACFs의 경우 165 cm³/g 정도의 흡착량을 보이며, F-ACFs 및 P-ACFs의 경우 이보다 높은 흡착량을 보이는 것으로 관찰되었다. F-ACFs 및 P-ACFs는 V-ACFs 보다 미세기공 분율이 높은 재료이며, 이러한 미세기공 분율의 차이가 수소저장 결과의 차이를 야기한 것으로 판단된다. 또한 F-ACFs는 P-ACFs에 비해 더 높은 수소저장을 보였는데 이러한 이유는 F-ACFs가 보다 높은 미세기공 분율을 나타냈을 뿐만 아니라 평균기공경도 더 작게 나타났기 때문으로 판단된다. 이상의 결과에서 확인할 수 있는 것은 수소저장은 단순하게 비표면적의 크기에 비례하지 않으며, 초미세기공의 함량에 크게 의존하는 것으로 판단된다. 하지만 비표면적이 전혀 영향이 없는 것은 아니다.

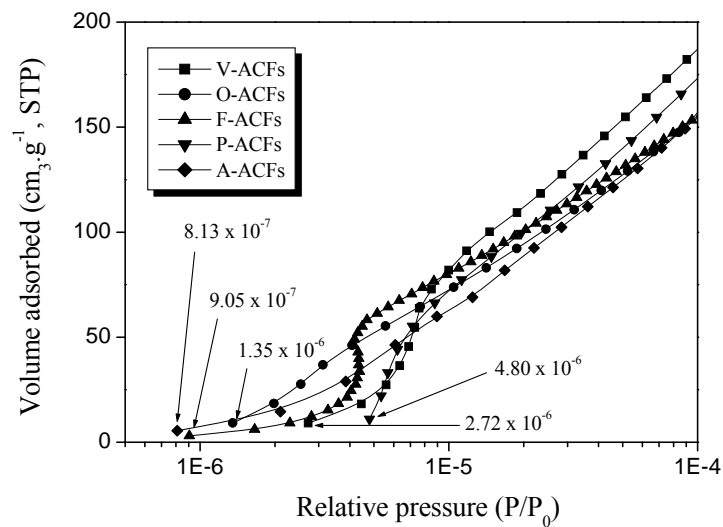


Fig. 17. Logarithmic N₂/77K isotherm curves of ACFs as a function of a surface treatment method

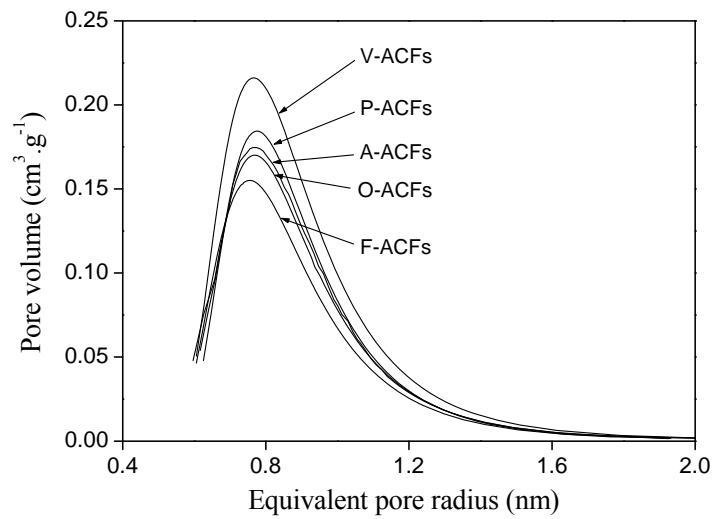


Fig. 18. Pore size distribution of ACFs as a function of a surface treatment method

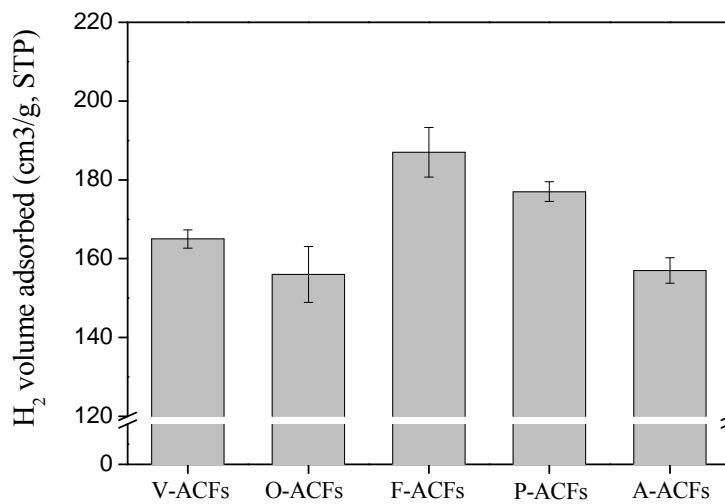


Fig. 19. Hydrogen volume adsorbed at 77K of ACFs as a function of a surface treatment method

제 4절. 백금 나노입자가 도입된 다공성 탄소나노섬유의 수소저장 특성

1차년도에 개발한 다공성 탄소나노섬유에 백금을 도입하여 백금의 함량 및 분산율에 따른 수소저장을 관찰하여 보았다. 백금은 무전해 도금 방법으로 도입하였다.

Table 4는 백금의 도입에 따른 백금의 함량, 분산율 및 백금의 입자경을 나타낸 표이다. 표에서 확인할 수 있듯이 도금시간이 증가됨에 따라 백금의 함량을 일정하게 증가되는 것이 확인되었다. 한편 백금의 분산율은 Pt-5/PGNF까지는 증가되다가 Pt-10/PGNF에서는 다시 감소되는 것이 관찰되었다. 이러한 이유는 도입된 백금의 평균입자경으로 설명될 수 있는데, 이는 Pt-5/PGNF까지는 입자 사이즈가 큰 차이를 보이지 않다가 Pt-10/PGNF에서는 크게 증가되는 것이 관찰되었다. 이러한 이유는 백금이 도입되면서 서로 응집되어 큰 크기의 클러스터를 형성하기 때문으로 판단되며, 이로 인해 백금의 함량이 증가됨에도 불구하고 백금 분산율은 감소하는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Figure 20의 TEM 사진에서도 확인 할 수 있다.

Figure 20는 나노크기의 백금입자가 도입된 다공성 탄소나노섬유의 TEM 사진을 나타낸 것이다. Pt-5/PGNF에 도입된 백금 입자의 크기는 작은 것은 1~3 nm이며 큰 것은 3~6 nm인 것으로 관찰된 반면, Pt-10/PGNF의 경우 작은 것은 1~5 nm이지만 큰 것은 5~20 nm의 클러스터를 형성하고 있는 것으로 관찰되었으며, 이러한 이유로 분산율의 감소가 유발되었음을 확인하였다.

Table 5은 백금이 도입됨에 따른 다공성 탄소나노섬유의 기공특성의 변화를 나타낸 것이다. 미처리 다공성 탄소나노섬유의 경우 비표면적이 1400 m²/g, 기공부피가 2.13 cc/g 정도를 가진다. 하지만 백금이 도입된 샘플들의 경우 전반적으로 비표면적 및 총기공부피가 감소되는 것이 관찰되었다. 이러한 이유는 도입된 백금이 일부 기공을 채우거나 막았기 때문으로 판단된다.

Table 4. Pt Content, Dispersion, and Average Particle Size on Porous GNF Surfaces

Sample name	Metal content (wt.%)	Metal dispersion (%)	Average particle size (nm)
Pt-2/PGNF	1.3	3.2	3.2
Pt-5/PGNF	3.4	10.4	4.1
Pt-10/PGNF	7.5	6.1	8.5

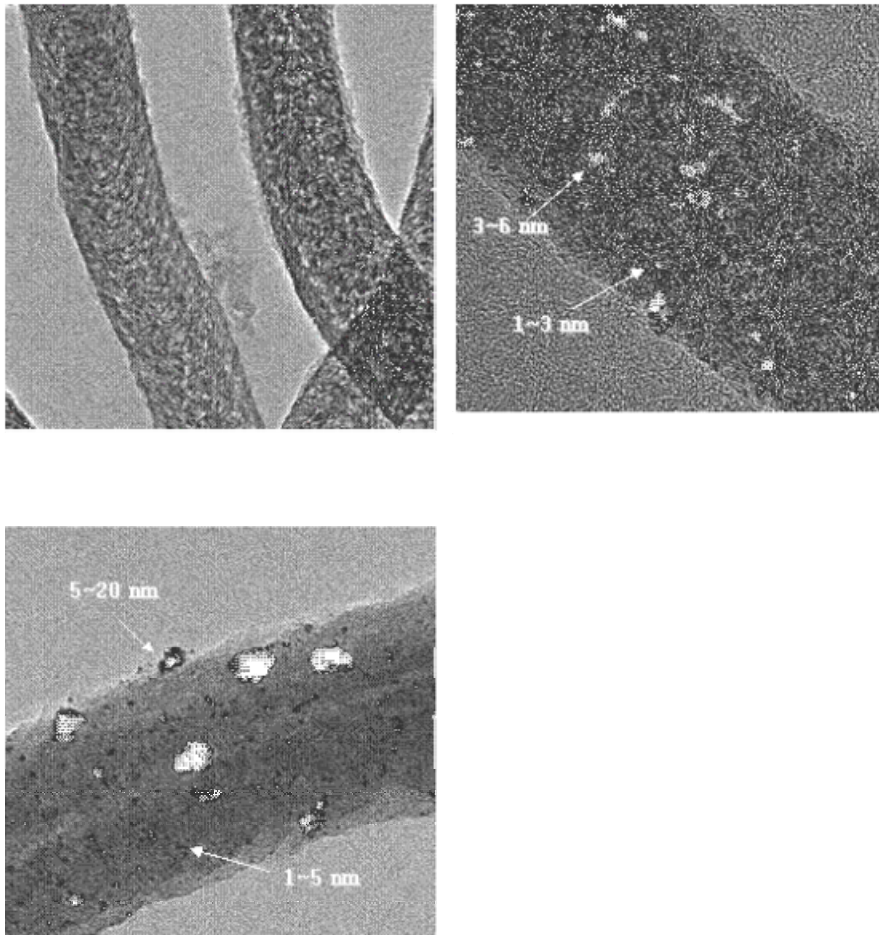


Fig. 20. TEM images of porous graphite nanofibers:
(a) PGNF, (b) Pt-5/PGNF, and (c) Pt-10/PGNF

Figure 21은 백금이 도입된 다공성 탄소나노섬유의 상온 100기압에서의 수소저장 결과이다. 미처리 PGNF의 경우 100기압에서 0.3 wt.%의 낮은 수소저장을 보인 반면, 백금이 도입된 모든 다공성 탄소나노섬유는 미처리 샘플에 비해 최소 200%이상 개선된 값을 나타내었다. 하지만 특이한 점은 Pt-5/PGNF까지는 수소저장값이 증가되는데 Pt-10/PGNF의 경우 수소저장값이 감소하는 것이 관찰된 것이다. 이러한 이유는 두가지로 설명될 수 있다. (1) 타 샘플의 경우 비표면적의 감소가 Pt-10/PGNF에 비해 그리 크지 않았다. (2) 백금의 분산율이 Pt-10/PGNF에서 큰 폭으로 감소되어 수소저장에 미치는 영향이 타 백금도금 샘플에 비해 낮았다.

하지만 가장 높은 수소저장값을 보인 Pt-5/PGNF의 경우 미처리 PGNF에 비해 4배 이상 증가된 수소저장 결과를 보였음은 주목할 만한 결과이다. 본 연구를 통해 금속 도입시 다량의 금속도입도 물론 중요하지만, 높은 분산율을 확보한 상태에서 금속을 도입하는 것이 수소저장을 큰 폭으로 증대시킨다는 사실을 확인하였다.

Table 5. Textural Properties of Porous Graphite Nanofiber-supported Pt Nanoparticles as a Function of Pt Content

	S_{BET}^a	V_T^b	V_M^c	R_M^d
PGNF	1400	2.13	0.51	0.87
Pt-2	1220	1.92	0.43	0.85
Pt-5	860	1.72	0.34	0.84
Pt-10	510	1.30	0.19	0.90

^aSpecific surface area (m^2/g),

^bTotal pore volume (cm^3/g),

^cMicropore volume (cm^3/g),

^dAverage micropore radius (nm)

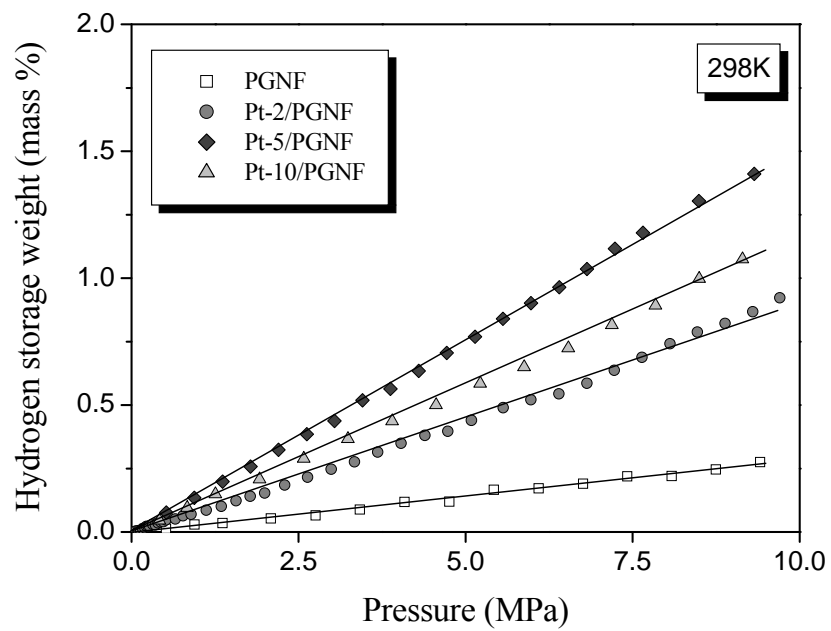


Fig. 21. Hydrogen storage behaviors of Pt-decorated porous graphite nanofibers as a function of metal content

제 5절. 기능성 흑연제조 및 금속도입이 수소저장에 미치는 효과

흑연은 층간화합물이다. 각 층은 물리적 결합으로 이루어져 있으며, 그 층간 간격은 0.354 nm로 매우 미세한 공간이다. 수소분자의 dynamic 분자경은 약 0.45 nm 정도로 이가 흑연층간에 물리적으로 결합할 시 최소 0.6~0.7 nm 정도의 공간이 필요하며, 1.0 nm 정도의 기공경이 무난한 크기로 판단된다. 기공경 0.6~1.0 nm을 균일하게 부여하는 것은 매우 어려운 기술이다. 이는 일반적으로 활성화제로 사용되는 이산화탄소나 물분자가 수소분자보다 크기 때문에 이를 이용한 활성화시 수소 분자에게는 상대적으로 큰 기공이 생성되기 때문이다. 따라서 가장 보편적으로 사용하는 다공성 탄소재료인 활성탄소섬유의 평균기공경이 약 2 nm 정도이다. 하지만 흑연은 앞서 설명하였듯이 층상화합물이며, 각 층간 간격이 0.354 nm 정도이다. 따라서 일련의 표면처리를 통해 이 간격을 2~3배로 늘릴 수 있다면 수소 분자에게는 매우 좋은 저장 공간으로 작용될 수 있다.

탄소재료는 일반적으로 염기성을 띄기 때문에 산용액과 쉽게 반응할 수 있다. 또한 복합산을 사용할 경우 산의 산화작용은 시너지효과를 일으키게 된다. 본 연구에서는 흑연 층간을 2~3배 벌리기 위해 복합산을 사용하였다.

Figure 22은 산처리를 통해 층간 간격이 벌어지기 전후의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 산처리 전의 흑연은 쉽게 발견되는 flake 상의 흑연이며, 산처리 과정 후의 흑연은 그 층간 간격이 큰 폭으로 벌어지게 되어 마치 벌레와 같은 형상을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 벌어진 층간 간격을 통해 새롭게 생성된 기공의 구조는 보편화된 질소흡착법으로 측정하여야 하지만, 질소분자는 수소분자에 비해 상대적으로 크므로 수소만 들어갈 수 있는 크기의 기공에 대한 분석은 어려움이 있다. 따라서 본 재료는 질소 흡착법을 이용한 기공구조 분석 대신에 상온, 100 기압에서 수소저장을 바로 시도하였다.

Figure 23은 상온, 100 기압에서의 수소저장 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 미처리 흑연은 0.15 wt.%의 매우 낮은 수소저장을 나타내는 반면, 표면처리된 흑연의 경우 1.89 wt.%의 매우 높은 수소저장을 나타내었다. 이러한 결과는 앞서 언급하였듯이, 흑연의 층간간격이 커짐에 따라 수소 분자의 저장에 적합한 기공이 다수 생성되었기 때문으로 판단된다. 이러한 기능성 흑연의 표면에 수소저장을 돕는 금속을 도입하였을 때의 효과를 검증하기 위해 Pd와 Ni를 일부 도입하여 그 수소저장 특성을 평가하였으며, 그 결과를 Figure 9에 나타내었다.

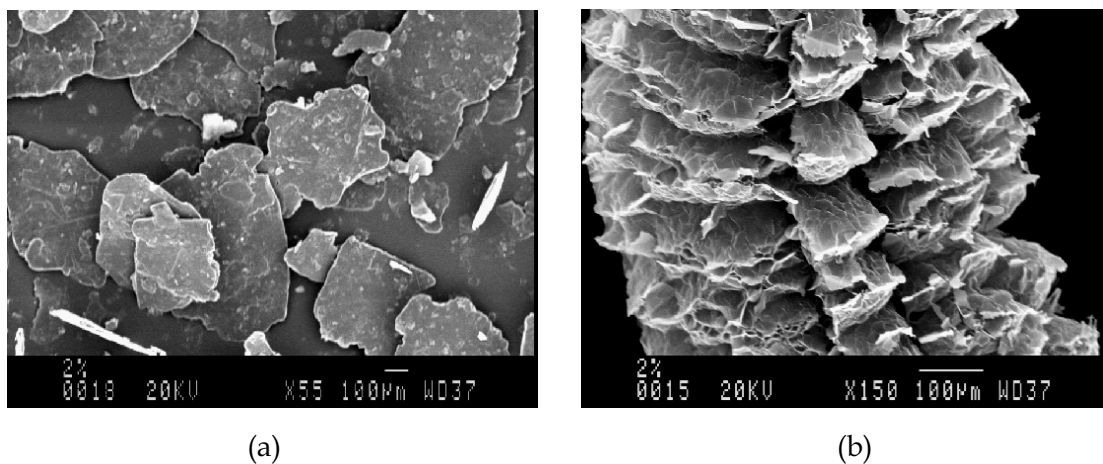


Fig. 22. SEM images of functional graphites before and after surface treatments;
(a) natural graphite, (b) functional graphite

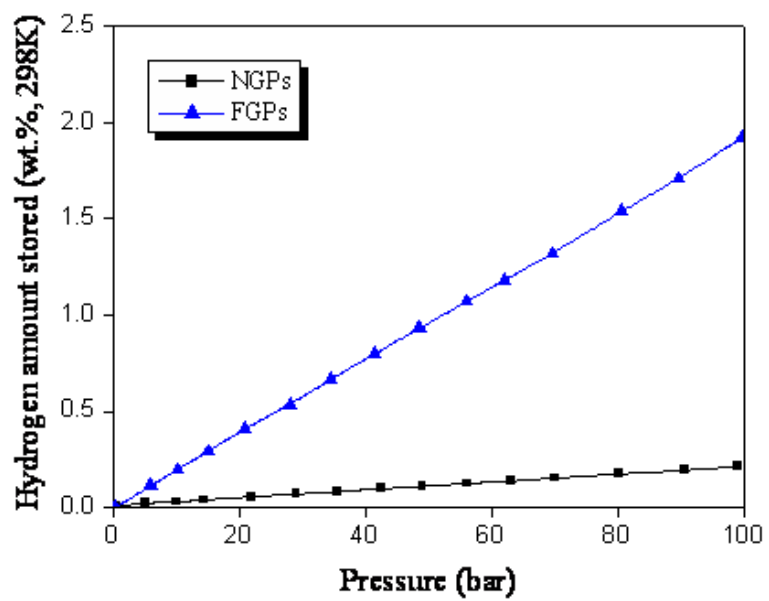
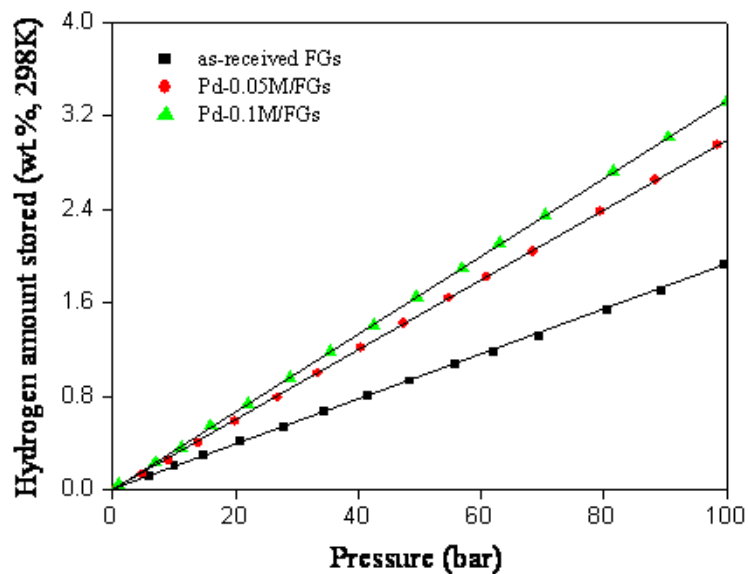
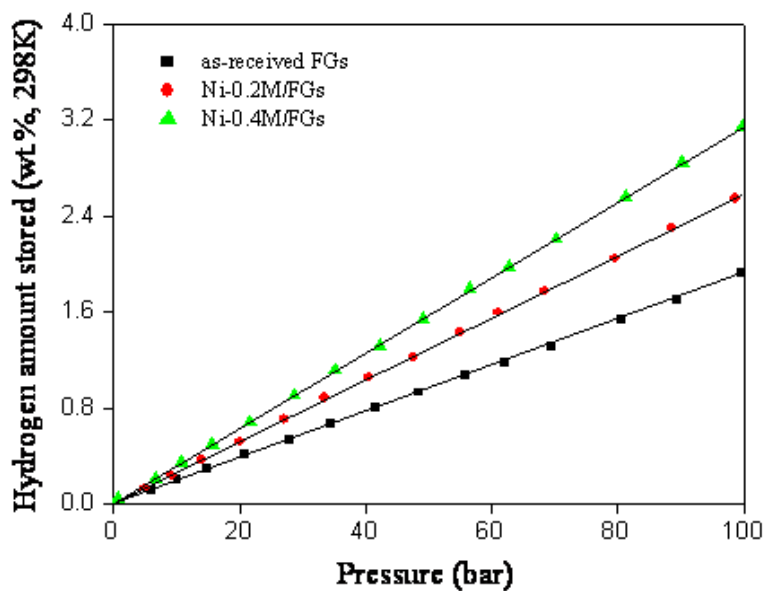


Fig. 23. Hydrogen storage behaviors of functional graphites before and after surface treatments



(a) Pd-loaded functional graphites



(a) Ni-loaded functional graphites

Fig. 24. Hydrogen storage behaviors of metal-loaded functional graphites

Figure 24는 Pd 및 Ni가 일부 도입된 기능성 흑연의 수소저장 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 금속이 도입된 기능성 흑연은 미처리 기능성 흑연에 비해서 약 1.5배 정도 개선된 수소저장량을 보이는 것으로 확인되었다. 이는 금속의 도입에 따라 수소 분자의 탄소표면으로의 유도가 용이해지고 이렇게 유도된 수소분자가 탄소표면의 기공으로 저장되었기 때문으로 판단된다. Pd가 도입된 흑연의 경우 3.3 wt.% 정도의 수소가 저장되었으며, Ni가 도입된 흑연의 경우 3.0 wt.%의 수소가 저장된 것이 확인되었다. 한편, 아직 최적화된 도입량에 대한 연구가 이루어지지 않았기 때문에 최적화된 양을 찾을 경우 더 높은 수소저장 즉, 3단계 목표인 4.0 wt.% 이상의 수소저장도 가능할 수 있을 것으로 판단된다.

제 6절. 금속/탄소 소재의 수소저장 메커니즘

금속이 도입된 탄소재료에서 탄소재료 자체보다 많은 양의 수소가 저장됨에 자주 발견되었다. 금속과 수소의 화학적 결합에 의해 수소저장량이 증대된 것이라면 흡착실험 시 탈착되는 수소의 양이 흡착된 양보다 적어야 한다. 아래의 Figure 25은 구리가 도입된 활성탄소섬유의 상온, 100기압에서의 흡탈착 곡선이다.

상기의 결과에서 알 수 있듯이 화학적 흡착은 확인이 불가능할 정도이다. 즉, 대부분이 물리적 흡착에 의해 일어나는 반응이다. 따라서 금속-수소 화학적 결합에 의해 수소저장이 증대되는 것이 아닌, 수소 분자가 탄소재료에 저장됨에 있어 금속이 촉매적 역할을 하는 것으로 판단된다. 이러한 수소저장에 대한 충분한 메커니즘 설명이 현재적으로 부재한 실정이다. 지금까지 제안된 R. T. Yang의 spill-over 모델은 금속-수소간 화학적 결합을 전제로 한 것이기 때문에 이에 대한 충분한 설명이 될 수 없다. 따라서 본 연구팀은 금속/탄소 복합체에서의 수소저장에 대한 메커니즘 제시를 위해 아래의 Figure 26을 나타내었다.

Figure 26은 본 연구팀에 의해 제시된 수소저장 메커니즘이다. 먼저 첫 번째로 공급된 수소는 일부 탄소에 저장되며, 일부는 금속과 metal hydride 결합을 형성하게 된다. 즉 화학적으로 결합하게 된다. 하지만 이렇게 결합하는 수소의 양은 매우 적음을 밝혀둔다. 압력이 증가됨에 따라 2차로 공급되는 수소는 금속과 결합하지 않고 금속에 의해 polarity가 일부 바뀌게 되어 금속가까이 유도된다. 그리고 3번째로 공급된 수소도 마찬가지로 금속 가까이 유도되어 더 이상 유도된 수소분자가 위치할 공간이 없게 되면, 탄소쪽으로 수소분자가 이동하게 된다. 이러한 메커니즘을 가능하게 하는 이유는 두 가지를 들 수 있다. (1) 수소를 100기압이라는 고압으로 공급하는 점. (2) 탄소를 미리 산처리를 통해 높은 electron acceptor로 변환시켜 놓은 점. 이러한 메커니즘에서는 금속과 화학적으로 결합하는 수소의 양이 매우 적기 때문에 기존의 R. T. Yang의 모델에서 겪게 되는 문제점을 해결할 수 있다. 현재 이 모델도 완벽한 모델은 될 수 없지만, 지속적인 메커니즘 추적 및 시뮬레이션 전문 연구팀과의 교류를 통해 적합한 수소저장 메커니즘을 향후 제시하고자 한다.

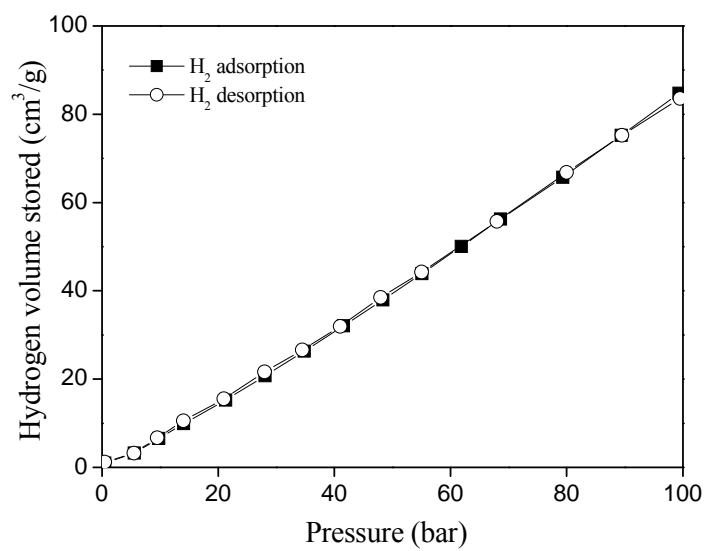


Fig. 25. Hydrogen adsorption and desorption curves at 298K

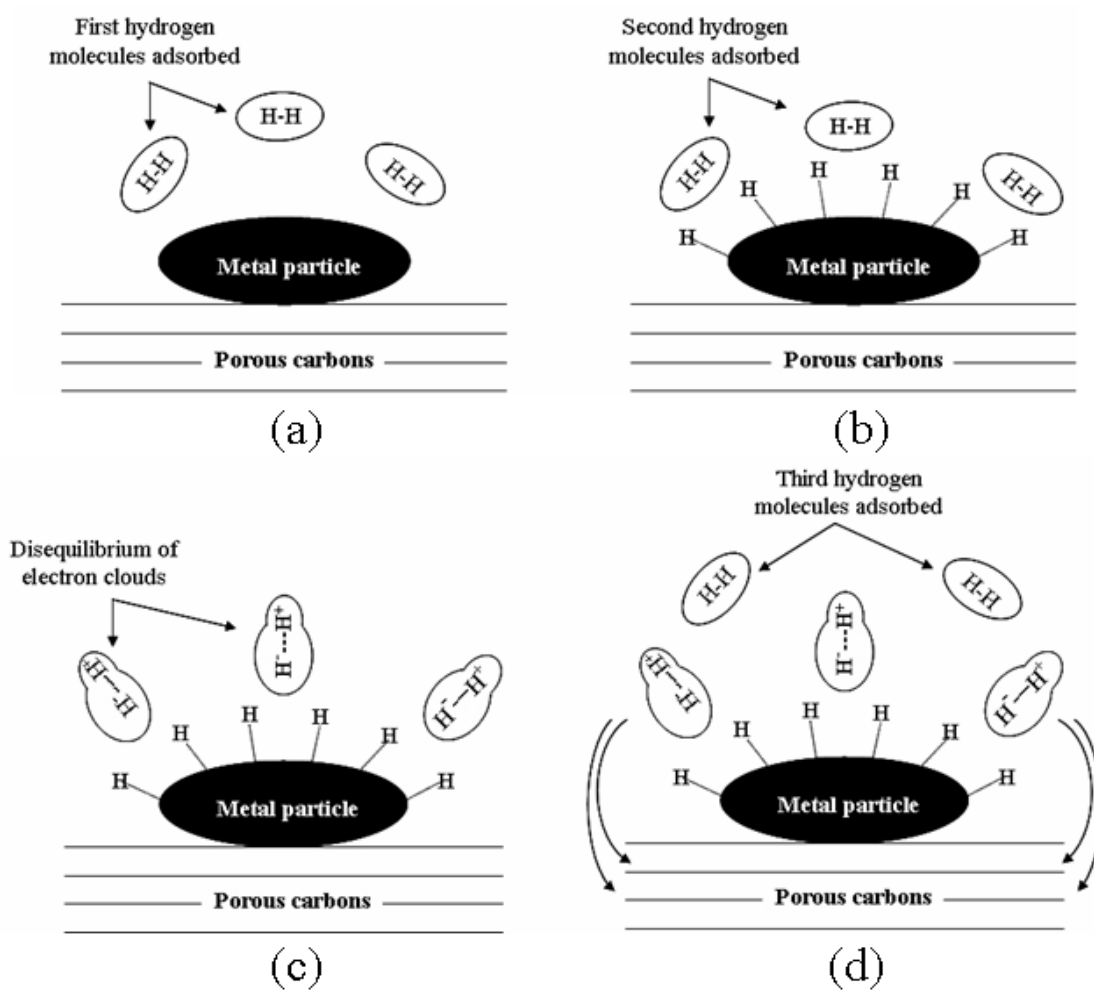


Fig. 26. A schematic diagram of the modified spill-over effects

제 7절. 위탁연구개발 내용

7.1. MCF (Metal-Carbon-Fluorine) 시스템 개발

전기방사와 화학적 활성화법을 이용하여 얻은 활성탄소나노섬유를 제조하였다. 전기방사 시 바나듐옥사이드를 첨가하여 방사하고 열처리를 통하여 바나듐옥사이드를 열분해 시킴으로써 바나듐 금속촉매가 함유된 활성탄소나노섬유를 제조하였다. 제조된 샘플을 기상 불소화법을 이용하여 불소화 시켜 표면에 불소관능기를 부여하였다.

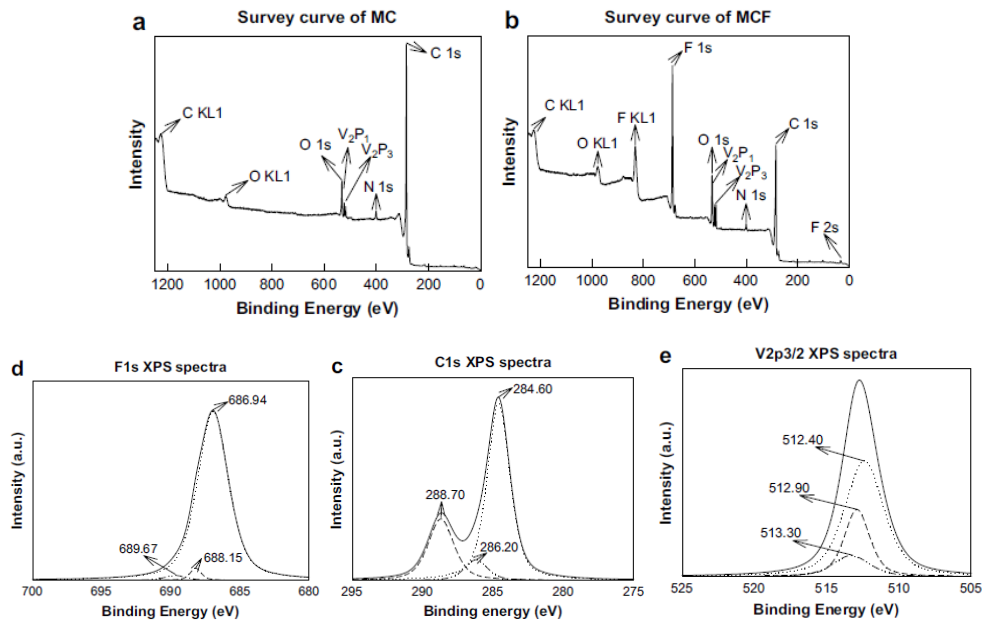


Fig. 27. XPS analysis of samples; (a) Survey curve of MC, (b) Survey curve of MCF, (c) C1s XPS spectra, (d) F1s XPS spectra, (e) V2p3/2 XPS spectra.

위의 그림 27은 상기 방법에 의하여 제조된 샘플의 표면 화학조성을 조사하기 위하여 XPS 분석을 한 결과이다. 그림 27 (a)에서 MC 샘플의 화학적 조성이 주로 탄소로 이루어져 있고 도입한 바나듐 금속촉매가 확인되었다. 그림 27 (b) - (e)에서는 불소화 후 제조된 MCF 샘플의 화학적 조성을 나타낸 데이터이다. 위의 데이터에서 볼 수 있듯이 불소 및 바나듐이 탄소재료와 화학적으로 결합하여 있음을 확인 할 수 있었다.

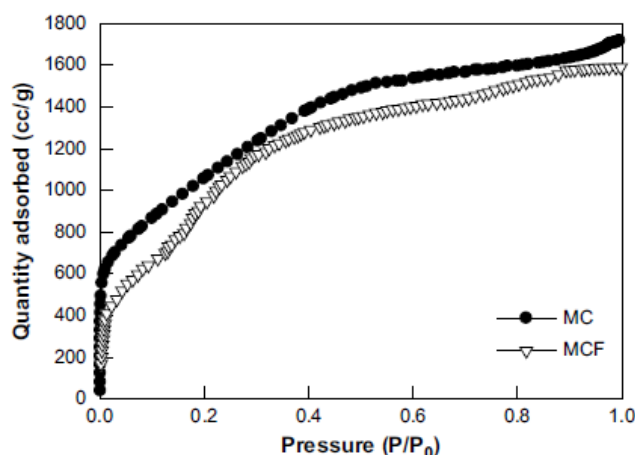


Fig. 28. Nitrogen isotherms of samples.

제조된 두 샘플의 비표면적 및 기공 특성을 평가하기 위하여 BET 분석을 실시하였다. 그림 28은 두 샘플의 질소흡착등온선을 나타낸다. 두 샘플 모두 미세기공구조가 발달하였음을 알 수 있었고 중간세공 또한 발달하였음이 확인되었다. MC 샘플이 모든 압력 구간에 대하여 높은 질소 흡착능을 갖는 것으로 보아 불소화에 의해서 기공이 줄었음을 확인할 수 있었다. 이는 불소화 관능기가 MC의 발달된 기공에 화학적 결합을 함으로써 생긴 결과로 해석된다.

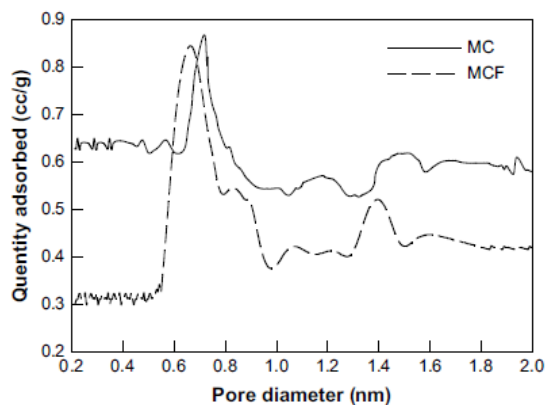


Fig. 29. HK micropore size distribution of samples.

기공크기 분포를 조사하기 위하여 HK 법을 이용하여 미세기공구조의 크기분포를 그림 3에 도시하였다. 두 샘플 모두 0.7-0.8 nm에서 높은 기공분포를 나타내었다. 이 기공분포에서 탄소 재료를 이용한 수소저장능이 효율적인 것은 본 연구진과 다른 연구그룹에 의하여 이미 발표된 바 있다. 따라서 본 실험에 의해 만들어진 샘플이 수소저장능 향상을 위한 적합한 기공분포를 갖음을 확인할 수 있었다.

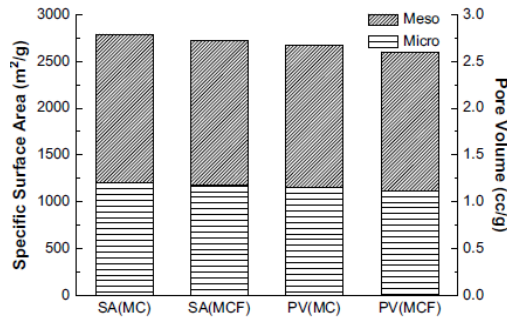


Fig. 30. Specific surface area and pore volume; SA(MC): specific surface area of MC sample, SA(MCF): specific surface area of MCF sample, PV(MC): pore volume of MC sample, PV(MCF): pore volume of MCF sample.

그림 30은 만들어진 두 샘플의 비표면적과 전체 기공부피를 나타낸다. 본 실험에 의해 제조된 샘플은 2500 m²/g의 높은 비표면적과 2.5 cc/g의 높은 기공부피를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 미세기공구조와 중세기공의 비율 또한 그림 4에 표시되었다. 중세기공의 발달은 미세기공이 과격한 화학적 활성화 과정에서 생성된 것으로 해석되며 약 60 %가 중세기공으로 이루어져 있다.

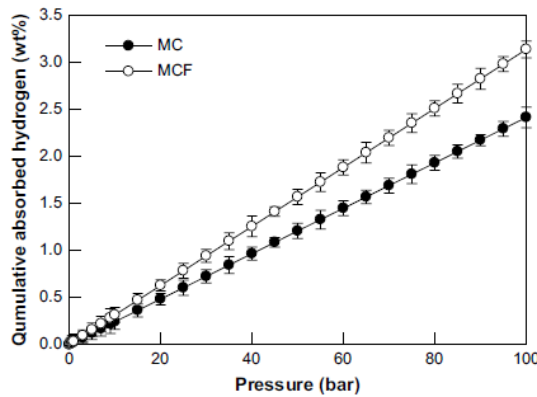


Fig. 31. Hydrogen storage capacity.

본 실험방법에 의해 제조된 샘플의 수소저장능의 측정결과를 그림 31에 도시하였다. 측정은 상온, 100 bar 하에서 측정되었다. MC 샘플의 경우 약 2.3 wt%의 수소저장능을 나타내었으며 불소화 처리된 MCF 샘플의 경우 약 3.2 wt%의 수소저장능을 보였다. 위의 결과에서 알 수 있듯이 불소화 처리에 의해 약 50 %의 수소저장능 향상을 보였다.

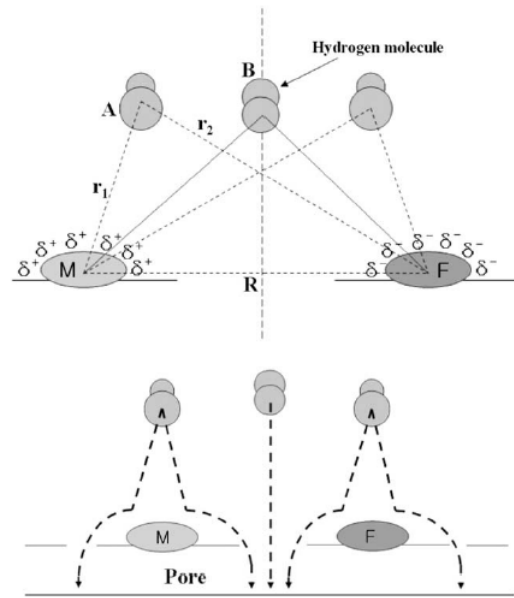


Fig. 32. The mechanism of hydrogen adsorption enhancement by the MCF system.

그림 32는 위의 수소저장능 향상에 대한 본 연구진에 의해 발표된 메커니즘을 도시한 그림이다. 위의 그림에서 보는 바와 같이 금속과 불소의 상대적 전기음성도 차이에 의한 수소 분자 내에서 전자 쏠림 현상에 의해서 활성탄소재료의 기공에 수소가 효과적으로 저장됨을 확인할 수 있다.

7.2. 탄소재료의 수소저장능 향상을 위한 금속 및 금속산화물의 촉매에 대한 연구

활성탄소재료의 수소저장능 향상을 위한 금속 및 금속산화물의 영향을 알아보기 위하여 여러가지 (철, 마그네슘, 구리) 금속과 그들의 산화물을 전기방사 시 함께 PAN (polyacrylonitrile)과 방사한 후 열처리 및 화학적 활성화를 통하여 샘플을 제조하였다.

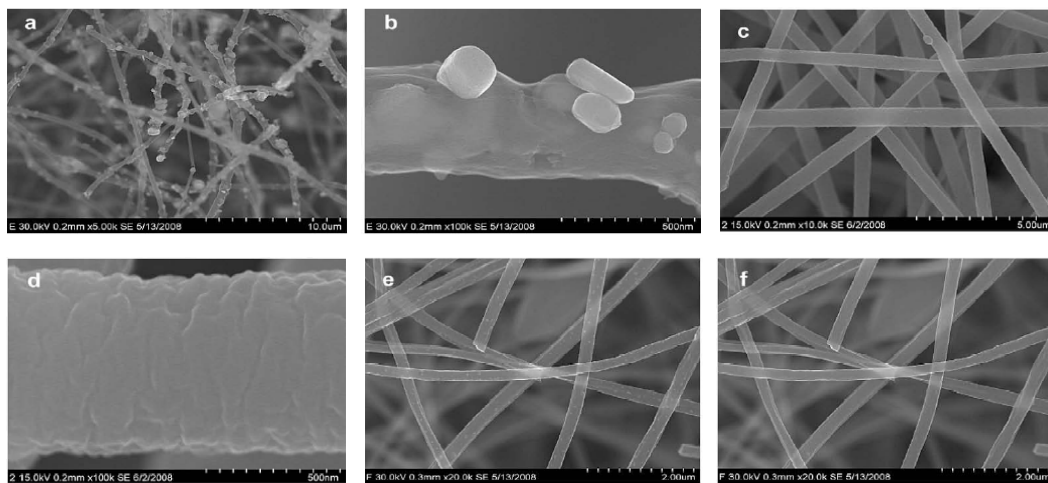


Fig. 33. FE-SEM images of samples. (a) ACF-IO (magnification: 35000). (b) ACF-IO (magnification: 3100,000). (c) ACF-MO (magnification: 310,000). (d) ACF-MO (magnification: 3100,000). (e) ACF-CO before irradiation with an electron beam (magnification: 320,000). (f) ACF-CO after irradiation with an electron beam for 10 min (magnification: 320,000).

제조된 샘플의 이미지를 FE-SEM을 이용하여 얻은 결과를 그림 7에 도시하였다. 그림 7에 도시한 바와 같이 각 샘플들은 일정한 섬유두께를 유지하며 방사되었으며 금속산화물이 섬유의 표면에 고르게 잘 분산되어있음을 확인할 수 있었다.

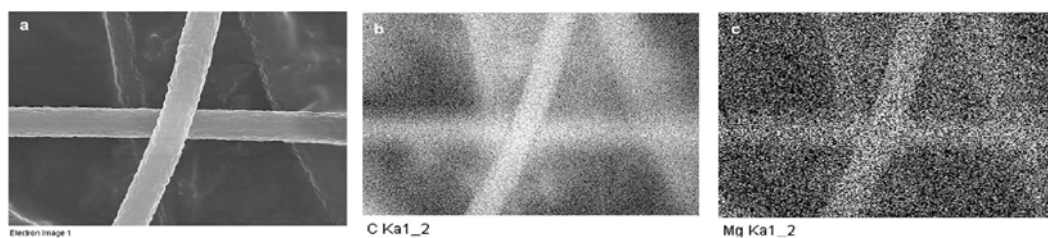


Fig. 34. EDS images of ACF-MO. (a) Electron image of ACF-MO. (b) Carbon map of ACF-MO. (c) Magnesium map of ACF-MO.

제조된 샘플의 EDS 이미지를 그림 34에 도시하였다. 그림 34에서 볼 수 있듯이 탄소 및 첨가된 금속산화물의 분산정도가 매우 우수함을 관찰할 수 있다.

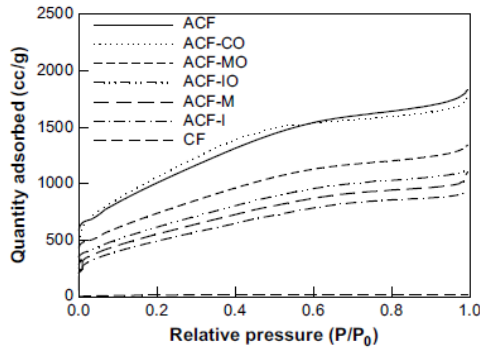


Fig. 35. Nitrogen adsorption isotherms of samples.

제조된 샘플의 기공특성을 분석하기 위하여 질소흡착등온선을 BET 장비를 이용하여 측정한 결과를 그림 35에 도시하였다. 그림 35에서 볼 수 있듯이 같은 조건에서 화학적 처리를 하였음에도 불구하고 각기 다른 기공특성을 나타내었다. 이는 금속 산화물의 각기 다른 질량에서 기인된다고 해석된다. 또한 열처리 온도보다 낮은 금속산화물의 열분해 온도를 갖는 샘플(산화구리를 첨가한 경우)의 경우 다른 샘플에 비하여 더욱 발달된 기공특성을 나타내었다. 이는 열분해 시 발생한 산소가 탄소재료와 반응하여 활성화에 시너지 효과를 나타냄으로서 도출된 결과로 해석된다.

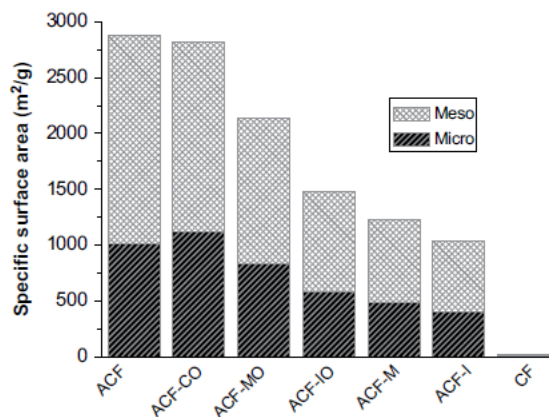


Fig. 36. Specific surface area according to pore size.

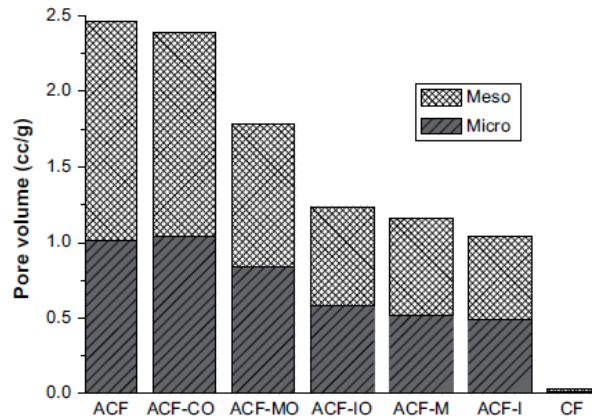


Fig. 37. Pore volume according to pore size.

제조된 샘플의 비표면적 및 전체 기공부피를 그림 10과 11에 나타내었다. 위의 그림에서 볼 수 있듯이 금속산화물을 첨가하지 않은 경우가 첨가한 샘플에 비하여 더 발달된 기공특성을 나타내었다. 이는 첨가된 금속산화물의 질량에 의하여 나타난 결과로 해석된다. 금속산화물의 종류에 따른 기공특성을 분석한 결과 산화구리를 사용한 경우 가장 발달된 기공특성을 관찰할 수 있었다. 이는 산화구리의 탄화공정시의 열처리온도보다 상대적으로 낮은 열분해 온도에 의하여 열분해 시 발생한 산소에 의한 시너지 효과로 해석된다.

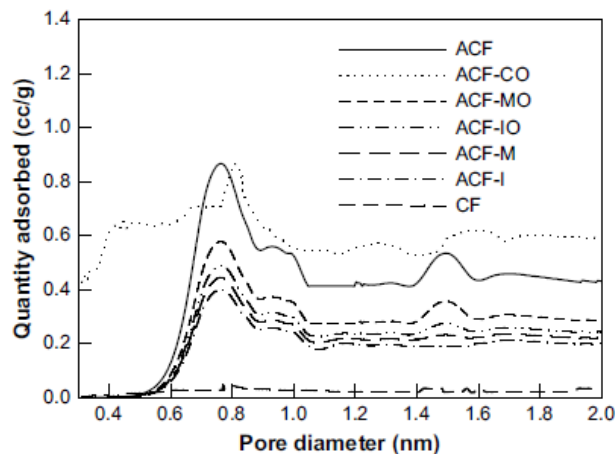


Fig. 38. The micropore size distribution, determined using the HK method.

제조된 샘플의 미세기공 분포를 조사하기 위하여 HK법을 사용하여 분포도를 그림 38에 도시하였다. 본 실험방법에 의해 제조된 샘플은 일반적으로 수소저장에 효과적이라고 알려진 세공 분포 (0.7-0.8 nm)를 갖음을 알 수 있었다.

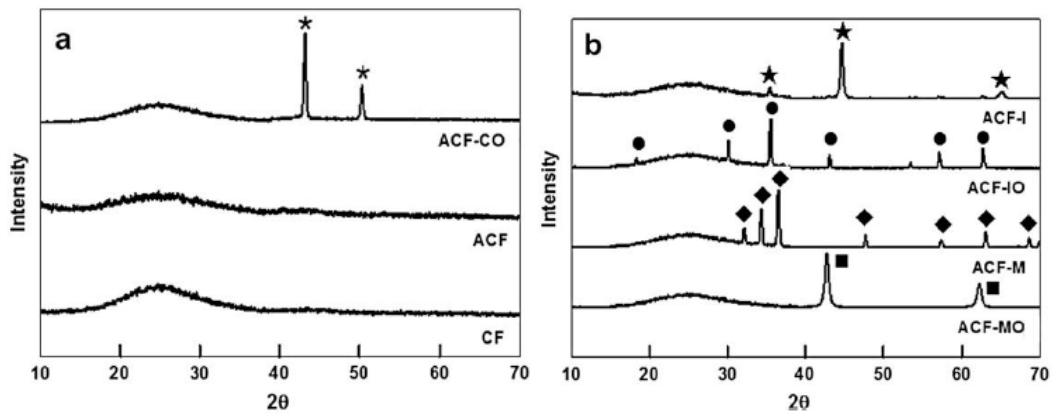


Fig. 39. XRD data of the samples; *: Cu, ★: Fe, ●: Fe₃O₄, ◆: Mg, ■: MgO.

제조된 샘플에 첨가된 금속산화물을 확인하기 위하여 XRD장비를 이용하여 측정한 결과를 그림 39에 나타내었다. 그림 39의 결과를 통하여 전기방사 시 첨가된 금속 및 금속산화물이 전기방사 섬유형성 시 잘 방사되어 존재함을 확인할 수 있었다.

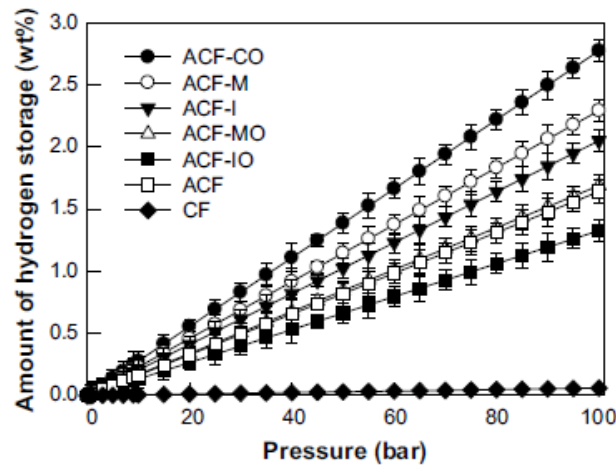


Fig. 40. Hydrogen adsorption capacity.

그림 40는 제조된 샘플들의 상온, 100bar에서 측정한 수소저장능을 나타낸다. 위의 그림에서 관찰할 수 있는 바와 같이 산화구리를 사용하여 제조된 샘플이 가장 높은 수소저장능을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이는 산화구리의 낮은 열분해 온도에 의한 기공발달의 시너지 효과와 전이금속인 구리의 촉매역할에 의한 효과로 해석된다. 산화구리가 첨가된 제조된 활성탄소나노섬유의 수소저장능은 약 2.7 wt%를 나타내었다.

7.3. 코발트 도핑된 다중벽 탄소나노튜브의 제조

다중벽 탄소나노튜브 (MWCNTs)와 금속과의 결합력을 증가시키고, 제조시에 촉매로 사용된 금속을 효과적으로 제거하기 위하여 질산과 황산을 사용하였다. 또한 수소 흡착능을 향상시키기 위하여 나노 크기의 코발트 입자를 탄소나노튜브의 표면에 균일하게 도핑 하였다. 그림 41는 코발트가 담지된 탄소나노튜브의 X-선 회절 패턴을 보여준다. 그림 41로부터 fcc (face centered cubic) 면의 회절 피크 (111, JCPDS No.15-0806)가 수소 분위기에서 환원 온도에 따라서 더욱 강해지는 것을 알 수 있다. 그러나, X-선 회절 패턴에서 코발트 산화물이나 질화물의 피크는 관찰되지 않는다. 이는 도핑 과정에서 생성된 코발트 산화물이 환원과정을 거치면서 673 K 이상에서 모두 금속 코발트로 전환된 것을 의미한다. Zhang 등은 Co-탄소나노튜브를 제조하는 경우에 수소 분위기에서 623 K에서 Co_3O_4 와 금속 코발트가 공존한다고 보고한 바 있다. 이 결과로부터 코발트 산화물을 수소 분위기의 673 K에서 환원시키는 것이 효과적이라는 것을 알 수 있다.

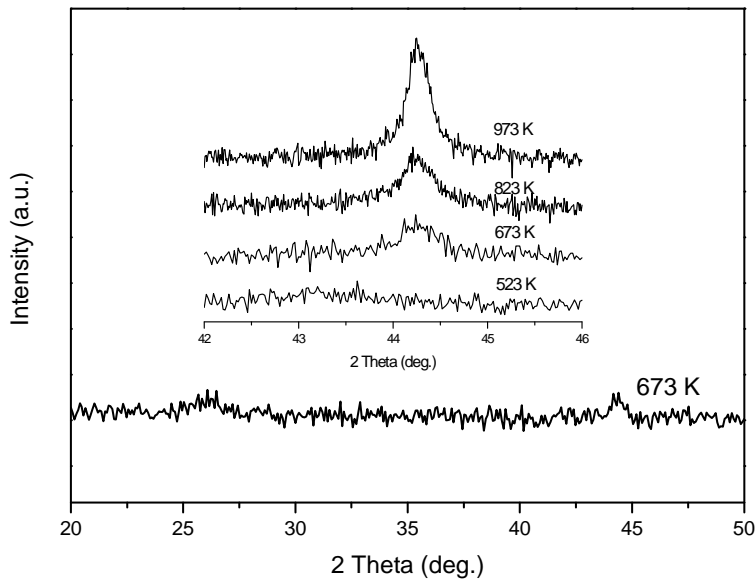


Fig. 41. XRD patterns of 15 wt% Co-MWCNTs reduced at 673 K under hydrogen, inset: various reduction temperatures of 15 wt% Co-MWCNTs.

그림 42의 (a)에서 TGA 곡선은 673 K에서 무게 감량이 발생하는 것을 보여준다. 또한, 곡선 (a)에서는 하나의 중량감소를 보여주고 있다. 반면에 곡선 (b), (c) 그리고 (d)에서는 각각 673과

973 K에서 중량감소를 보여준다. 673 K에서는 탄소나노튜브의 탄소의 산화에 의한 것임을 의미한다. 그러나 곡선 (b), (c) 그리고 (d)에서 보여주는 또 다른 중량감소의 폭이 코발트 도핑량과 비례한다는 사실로부터 탄소나노튜브 표면의 탄소와 코발트 입자와의 결합에 의한 것으로 사료된다. 더욱이 1023 K에서 존재하는 무게는 코발트 산화물이다.

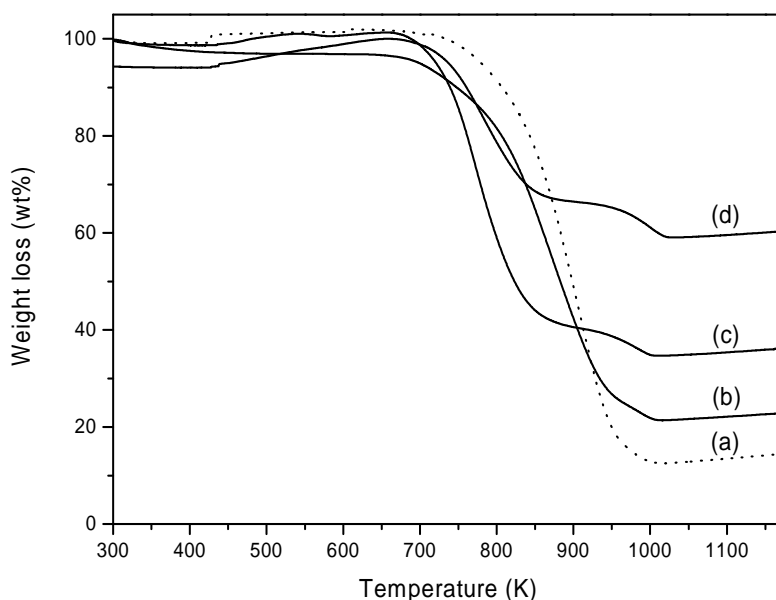


Fig. 42. TGA profiles of (a) acid-treated; (b) 1.5 wt% Co-MWCNTs; (c) 15 wt% Co-MWCNTs ;(d) 25 wt% Co-MWCNTs.

코발트가 도핑된 것과 되지 않은 다중벽 탄소나노튜브의 차이점을 확인하기 위하여 FT-IR (Fourier transform-infrared) 분광기를 사용하였다. 그림 43은 산처리 및 코발트 담지된 탄소나노튜브의 스펙트럼을 보여준다. 모든 스펙트럼에서 3450 cm^{-1} 근처의 밴드는 물 분자 또는 수산기를 의미한다. 2850 과 2920 cm^{-1} 의 피크들은 각각 CH_2 와 CH_3 의 대칭/비대칭 밴드에 기인한 것이다. $\text{C}=\text{C}$ 스트레칭 밴드는 1630 cm^{-1} 에서 관찰된다. 특히, 금속 입자 크기와 분포는 표면의 화학특성에 크게 영향을 받는데, 이는 다양한 산소 함유 관능기들의 종류와 농도를 의미한다. 산처리된 다중벽 탄소나노튜브는 산소를 함유한 관능기를 보여주고 있으며, 이 관능기는 금속 복합물의 핵생성점으로 작용할 수 있다. 1700 과 1100 cm^{-1} 에서 보여주는 피크는 각각 $\text{C}=\text{O}$ 와 $\text{C}-\text{O}$ 의 band이다. 그림 43에서 보여주듯이 SO_4^{2-} 의 특성 피크는 1220 cm^{-1} 에 나타난다. 이는 황산 처리에 의한 것이다. 이 피크는 황산을 포함한 산처리는 탄소나노튜브의 표면에 황을 삽입시킨다는 것을 의미한다. 열처리와 수소에 의한 환원에도 불구하고, 황화합물은 여전히 탄소나노튜브의 표면에 존재하는 것을 알 수 있다.

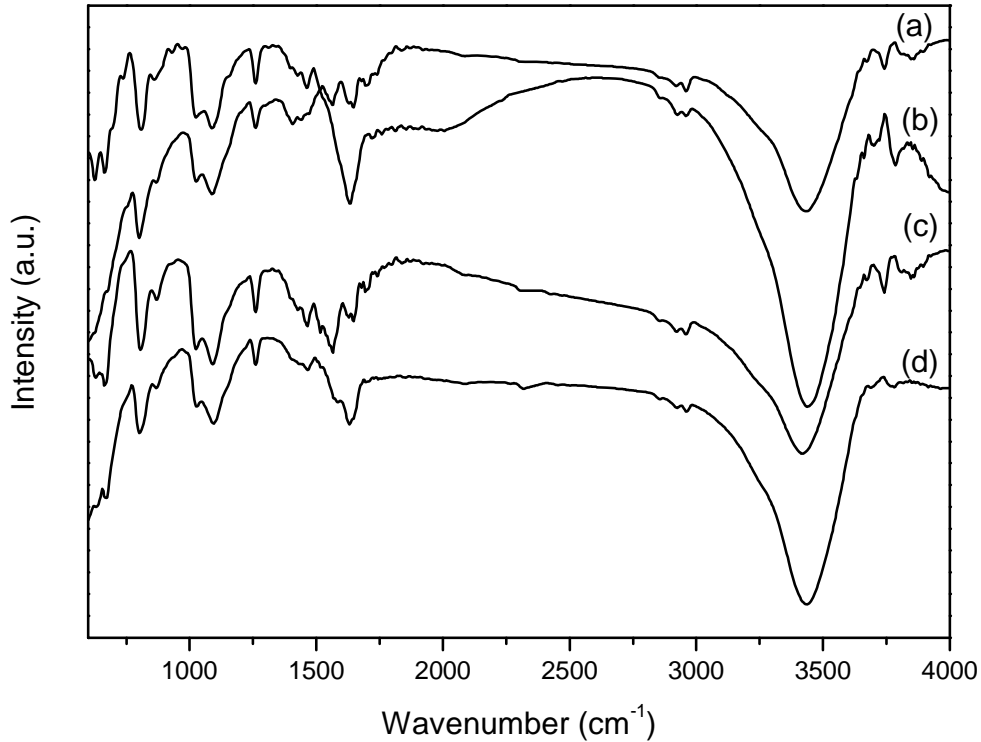
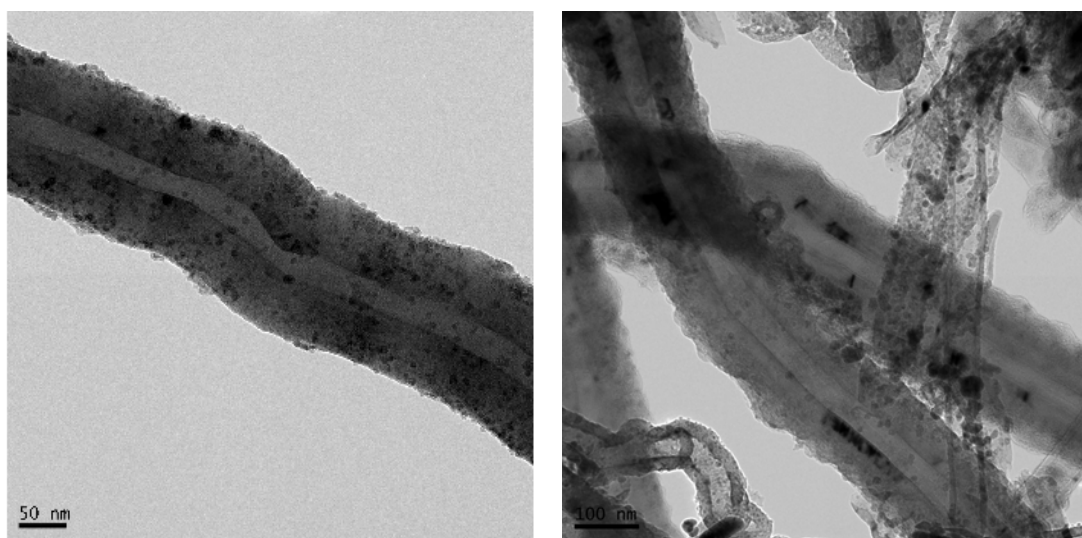


Fig. 43. FT-IR spectra of (a) acid-treated; (b) 1.5 wt% Co-MWCNTs; (c) 15 wt% Co-MWCNTs; (d) 25 wt% Co-MWCNTs.

그림 44은 코발트가 도핑된 후의 다중벽 탄소나노튜브를 보여준다. 그림 44에서 알 수 있듯이, 탄소나노튜브에 도핑된 코발트 입자의 평균 크기는 10 nm 이하이다. 코발트 입자들이 탄소나노튜브의 표면에 잘 분산되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 금속 입자의 담지량은 전구체 용액의 농도에 따라서 다양하다. 그림 44의 (b)에서 보여주는 것과 같이, 15 wt% Co-MWCNTs와 비교하면, 25 wt%의 코발트 담지는 탄소나노튜브의 표면을 거의 덮고 있다. 코발트 금속 입자의 두께는 거의 30 nm이다. 김 등은 6 wt% 니켈이 담지된 탄소나노튜브의 니켈 입자가 거의 1.2 nm라고 보고하였다. 탄소나노튜브에 코발트를 도핑하는 경우에도 유사한 결과가 관찰되는 것을 알 수 있다. 코발트가 담지된 탄소나노튜브를 기체 흡착용으로 사용하는 것을 고려하면, 접근 가능한 유효 활성점이 많은 15 wt% 코발트 담지 탄소나노튜브가 25 wt% 담지 탄소나노튜브보다 효과적이다.

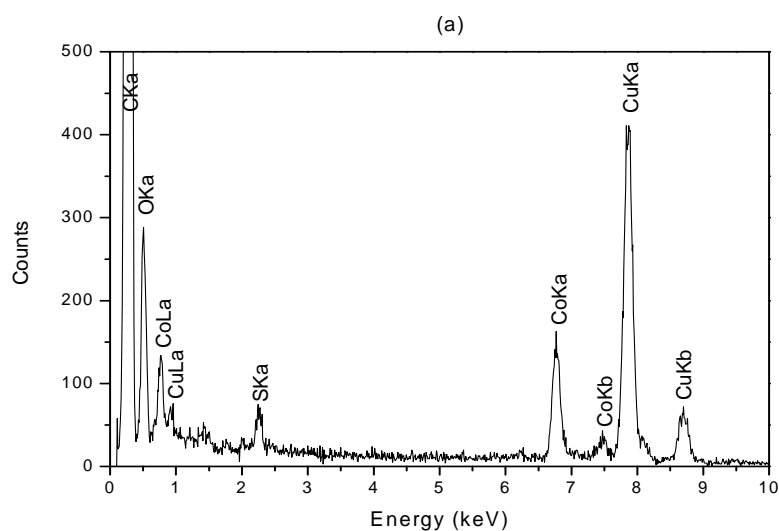


(a)

(b)

Fig. 44. TEM images of (a) 15 wt% Co-MWCNTs; (b) 25 wt% Co-MWCNTs.

그림 45의 EDS (Energy Dispersive Spectrometry) 스펙트럼은 탄소나노튜브의 표면에 코발트가 담지된 것을 확실하게 나타내고 있다. 상대적인 피크의 크기가 25 wt% Co-MWCNTs가 15 wt%보다 크다. 피크들에는 탄소와 구리의 피크가 포함되어 있는데, 이는 시료를 분석하기 위하여 사용한 시료 grid에 의한 피크들이다. 한편, 2 keV에서 보여주는 피크는 황화합물이며, 앞의 IR 피크에서 확인된 설명한 사실과 동일하다.



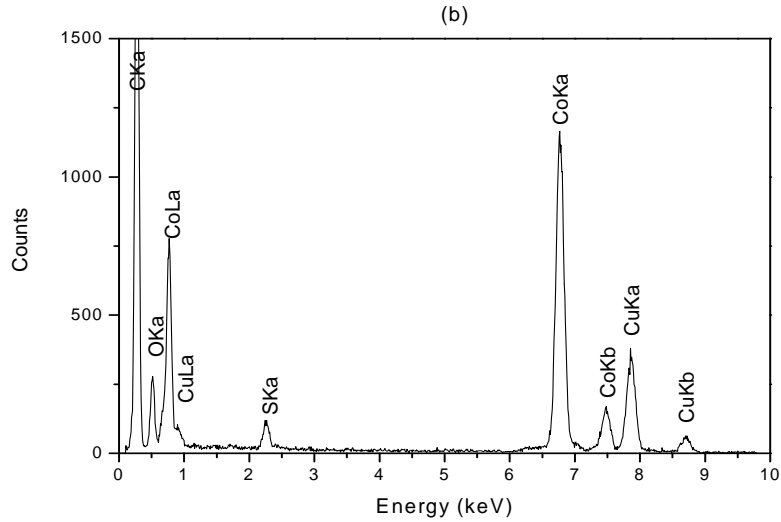


Fig. 45. EDS spectra of (a) 15 wt% Co-MWCNTs; (b) 25 wt% Co-MWCNTs.

X-선 회절 분석 결과를 확인하기 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용한 분석 결과를 그림 20에서 보여주고 있다. 그림 46의 (a)의 스펙트럼은 코발트 담지 탄소나노튜브의 전 영역을 보여주고 있다. 그림 20의 (c)와 (d)에서, 700 eV 근처에서 보여주는 피크들은 코발트의 Auger 전자 피크들을 나타낸다. 또한 그림 46은 다양한 코발트 함량의 XPS 스펙트럼을 보여준다. 주요 Co 2p3/2의 상대 세기는 다양한 코발트 함량의 가늠자이다.

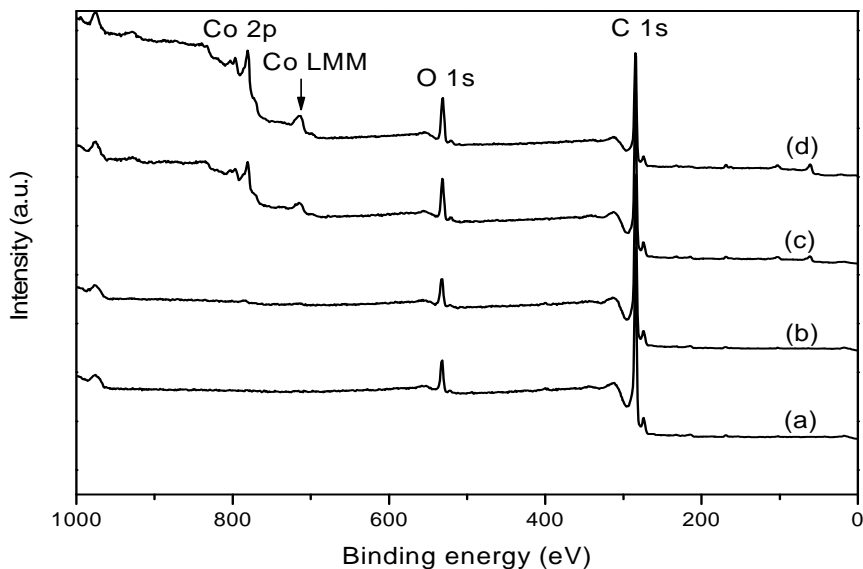


Fig. 46. Full range XPS spectra (a) acid-treated; (b) 1.5 wt% Co-MWCNTs; (c) 15 wt% Co-MWCNTs; (d) 25 wt% Co-MWCNTs.

XPS 스펙트럼에서 코발트 피크를 특성화한 스펙트럼을 그림 47에서 보여주고 있다. 25 wt% Co-MWNTs의 스펙트럼은 Gaussian 법으로 디컨벌루션되었다. Co 2p_{3/2}와 Co 2p_{1/2}은 금속 코발트를 나타내며, 이외에도 위성 피크들이 (satellite peaks, spin-orbital splitting) 786.6과 803.3 eV에서 각각 존재한다. 이 결과는 그림 20의 X-선 회절 패턴과 잘 일치한다. 탄소나노튜브 표면의 원소의 원자 %를 Table 6에 정리하였다. 산처리된 탄소나노튜브에 어떠한 코발트도 존재하지 않는 것을 보여준다.

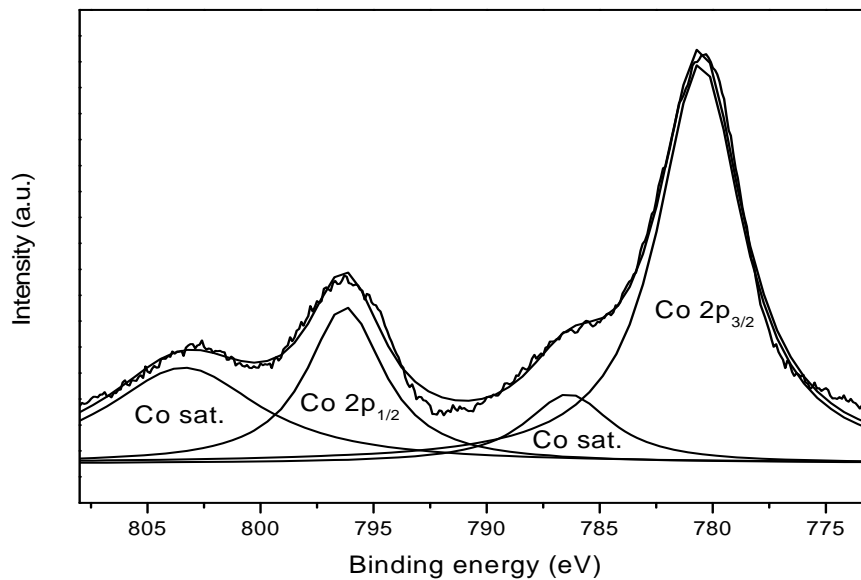


Fig. 47. Deconvoluted XPS Co 2p spectra of 25 wt% Co-MWCNTs.

Table 6. Element composition of MWCNTs obtained from XPS spectra

	Elemental content (at.%)				
	C	O	S	Co	N
Acid-treated MWCNTs	76.6	20.33	3.07	-	-
1.5 wt% Co-MWCNTs	90.31	8.35	0.33	0.31	0.69
15 wt% Co-MWCNTs	84.31	11.41	0.7	3.29	0.3
25 wt% Co-MWCNTs	75.2	17.14	1.43	6.06	0.18

7.4. 불소화 처리된 활성탄소섬유의 수소 저장 성능 평가

Table 8는 활성탄소섬유의 불소화 처리 전, 후의 XPS 결과를 나타낸 것이다. 불소화된 활성탄소섬유의 F/C는 원자비율 (at%)이 18 at%로 불소화가 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다. 불소화된 활성탄소섬유의 C1s와 F1s 스펙트럼을 가우시안 법을 이용하여 분리하고 각각 그림 22의 (a)와 (b)에 도시하였다. XPS 스펙트럼 불소특성피크는 686.9 eV와 689.7 eV에서 두개의 peak로 구분되는데 이들은 각각 C-F 결합과 CF₂ 그룹을 나타낸다. C1s 스펙트럼은 284.5 eV, 286.8 eV, 289.0 eV, 290.0 eV에서 각각 4개의 peak로 분리하였다. 이들은 각각 SP² C 원자, C-F 결합에 인접한 탄소, C-F 결합, CF₂ 결합을 나타낸다. 이러한 결과들로부터 활성탄소섬유의 표면에 불소화가 잘 진행되었음을 확인할 수 있다.

Table 8. XPS parameters of as-received activated carbon fibers and fluorinated activated carbon fibers

Samples	C1s		F1s		CF _x
	B.E (eV)	Atomic percent (at%)	B.E (eV)	Atomic percent (at%)	
As-received	289.56	92.05	-	-	-
F-ACF	284.59	76.43	686.89	13.75	CF _{0.18}

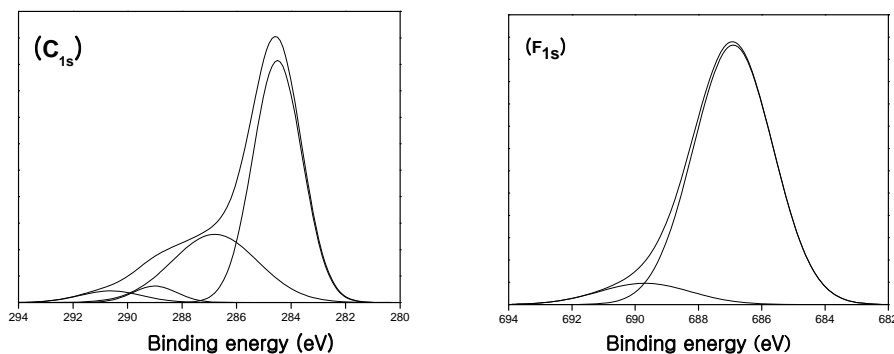


Fig. 48. C1s and F1s XPS spectra of fluorinated activated carbon fibers.

두 시료의 77 K에서 부피법으로 측정된 기공 특성을 각각 Table 8과 그림 49에 나타내었다. 두 시료 모두 흡착등온선이 Type I의 형태를 보여주었으며 따라서 총 비표면적은 Langmuir식으로 계산하였다. Langmuir 형 흡착등온선은 단분자층 흡착, 즉 화학흡착에 주로 적용하지만 활성탄소와 같이 미세기공이 발달되어 있는 시료에도 잘 적용된다. 이는 기공크기 2 nm이하에서는 다분자층을 구성할 만큼 충분한 공간을 제공하지 못하기 때문이다. 또한 대부분의 활성탄소섬유의 기공 구조는 slit형태를 가지고 있기 때문에 slit형 기공에 적합한 H-K법을 이용하여 미세기공의 부피 및 기공 크기를 나타내었다. 실험에 사용된 시료들은 총 기공 부피 대비 95% 이상의 높은 미세공 부피비를 가지고 있으며 이는 흡착등온선이 Langmuir 형인 것과 일치하는 결과이다. 기공 크기는 불소화가 진행되어도 거의 변화하지 않았으며 몬테카를로 시뮬레이션으로 계산한 수소흡착의 최적화 기공 크기인 6-8 nm의 크기를 유지하였다. 비표면적은 불소화가 진행됨에 따라서 1231 m²/g에서 959 m²/g으로 감소하였고 기공부피 또한 0.437 cm³/g에서 0.343 cm³/g으로 감소하였다. 이는 불소 원자가 기공벽을 구성하는 탄소원자에 결합하여 기공을 막기 때문에 일어난 현상으로 판단된다.

Table 8. Pore textural parameters of as-received and fluorinated activated carbon fibers

Samples	^a S (m ² /g)	^b V _{total} (cm ³ /g)	^c V _{micro} (cm ³ /g)	^d Pore width (nm)
As-receive	1231	0.437	0.432	0.58
d F-ACF	959	0.343	0.328	0.58

a: Langmuir specific surface area

b: Total pore volume at P/Po = 0.98

c: Micropore volume by Horvath-Kawazoe

d: Median pore width by Horvath-Kawazoe

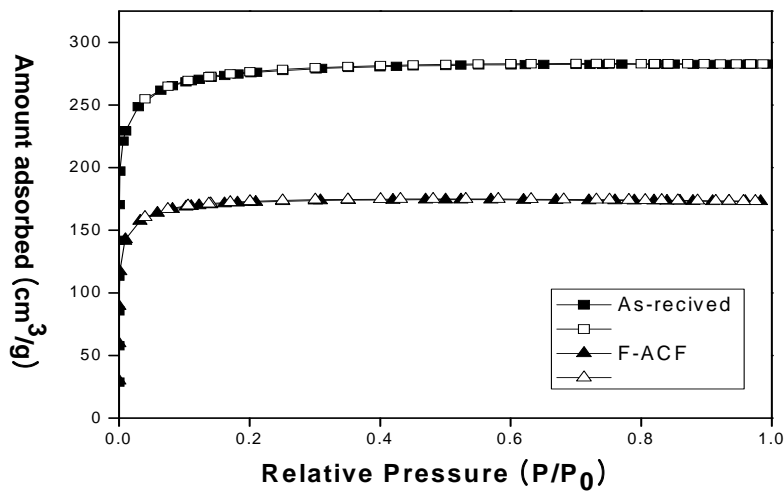


Fig. 49. Adsorption isotherms of N₂ at 77 K on as-recived and fluorinated activated carbon fibers.

그림 50는 활성탄소섬유와 불소화 처리한 활성탄소섬유의 77 K에서 수소압 0-900 mmHg 범위에서 부피법으로 측정된 수소흡착등온선을 각각 나타낸 것이다. 두 시료 모두 Langmuir-Freundlich 흡착등온식의 형태를 취하고 있으며 불소화된 활성탄소섬유의 흡착량이 미처리 시료의 흡착량보다 감소한 것으로 나타났다. 이는 비표면적의 감소로 인한 것으로 판단된다.

Table 9는 각각 흡착량을 단위 질량과 단위 비표면적, 단위 부피당 흡착량을 나타낸 것으로 단위 비표면적당 흡착량은 질량당 흡착량을 질소흡착으로부터 구한 비표면적을 나누어 구하였다. 또한 단위 부피당 흡착량은 총 기공 부피로부터 계산하였다. 이 결과는 단위 질량당 흡착량은 감소하였지만 단위부피당 흡착한 Bulk Density와 표면적당 흡착한 흡착량은 증가한 것을 말해준다. 이는 불소원자가 활성탄의 기공을 막아 총 흡착량을 감소시키지만 수소 흡착시 친화력을 증가시킨다는 것을 알려준다. 수소와 흡착제와의 흡착 친화도를 확인하기 위하여 virial equation을 이용하여 수소-흡착제간의 상호작용을 계산하였다.

Virial 식은 아래의 식으로 표현된다.

$$\ln(n/p) = A_0 + A_1n + A_2n^2 + \dots \quad (1)$$

여기서 n 은 압력 p 에서 흡착한 수소의 흡착량, A_0 와 A_1 , A_2 는 각각 virial상수를 나타낸다. 첫 번째 virial 상수는 Henry의 법칙과 관계하는 상수로 $K_0 = \exp(A_0)$ 의 관계를 갖는다. Henry상

수는 흡착질 분자와 흡착제 표면 사이의 상호작용을 나타내는 척도로 이용된다. 반면에 두 번째 virial 상수는 흡착질간의 상호작용을 나타낸다.

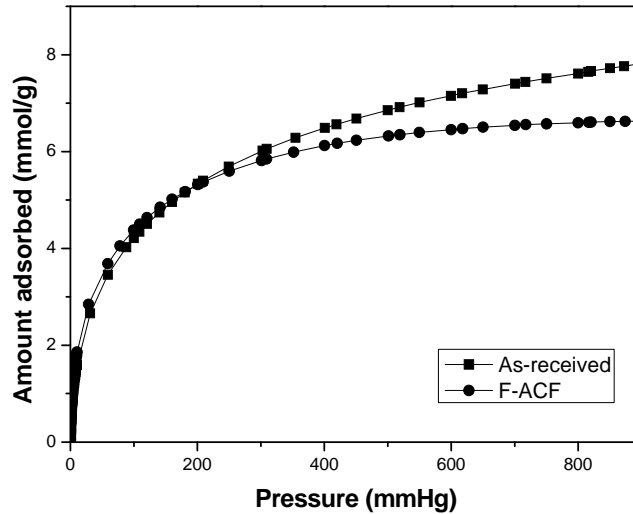


Fig. 50. Adsorption isotherms of H₂ at 77 K on as-received activated carbon fibers and fluorinated activated carbon fibers.

Table 9. Amount of hydrogen adsorbed on as-received and fluorinated activated carbon fibers at 77 K

Samples	Adsorption	Adsorption	Bulk Density (mmol/cm ³)
	amount per unit mass (mmol/g)	amount per unit surface area (μmol/g)	
As-received	7.82	6.35	17.89
F-ACF	6.63	6.92	19.33

그림 51의 (a)와 (b)는 두 시료의 수소흡착량을 virial 그래프로 표현한 것으로 그래프로부터 얻은 virial 상수를 Table 10에 나타내었다. 흡착질-흡착제의 상호작용을 나타내는 A0는 불소화된 시료에서 증가하고 흡착질간의 상호작용을 나타내는 A1은 감소하는 것을 알 수 있다. 이로부터 불소화에 따라서 흡착질-흡착제간의 상호작용이 증가하는 것을 확인하였다.

Table 10. Virial parameters for hydrogen adsorption on carbons at 77 K

Samples	A_0	$\ln(\text{mol g}^{-1} \text{Pa}^{-1})$	A_1	(g mol^{-1})
As-received	-13.151	+0.015	-428.1	+3.20
F-ACF	-12.565	+0.016	-752.6	+3.45

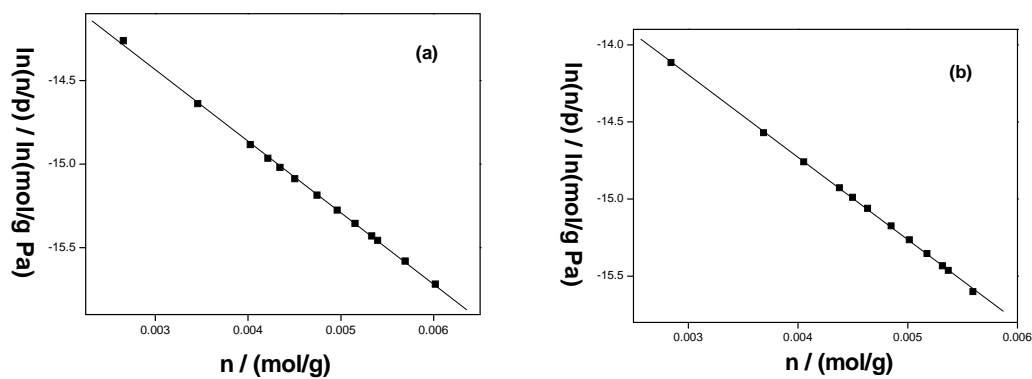


Fig. 51. Virial graphs for adsorption of hydrogen on (a)as-received and (b)fluorinated activated carbon fibers at 77 K.

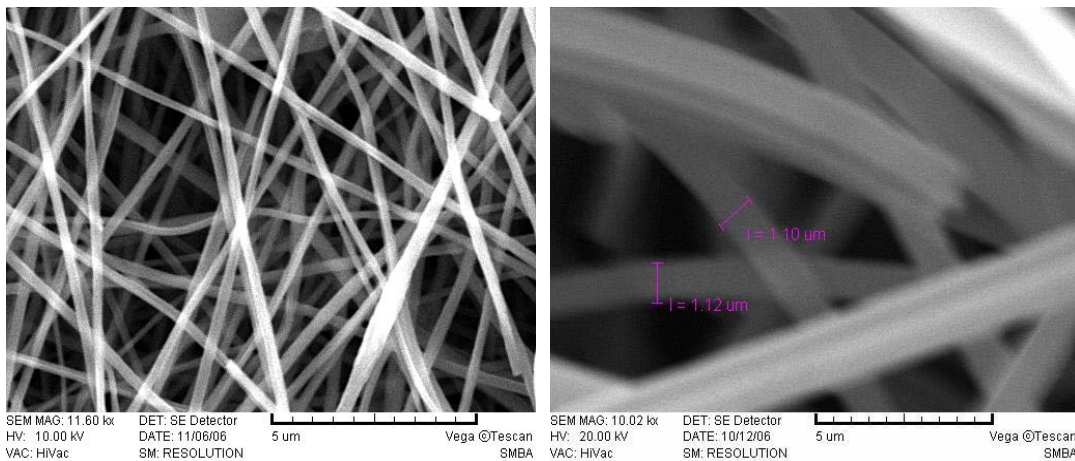
7.5. 화학적 활성화를 통한 전기방사된 탄소 나노섬유의 수소흡착 특성

ZnCl₂로 활성화된 CNFs의 SEM 이미지를 그림 52에 나타내었다.

그림 52을 보면 A의 섬유직경이 200~300 nm이다. 그리고, 그림 52(a)의 P-0의 표면 형태와 직경은 일정하게 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 그림 52(b)~(d)에서, B~D의 섬유직경은 1~1.8 μm 사이로 B~D의 섬유직경이 A의 직경에 비해 증가하였다는 것을 보여준다. 이는 활성화 과정에서 염화아연이 제거되지만 탄소섬유의 표면은 일정하게 유지됨을 보여준다.

그림 52(e)~(g)는 KOH 활성화된 CNFs의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. KOH로 활성화된 CNFs의 표면은 매끄러운 것을 확인할 수 있었고, 직경은 동일한 활성화 조건에서는 비슷한 직경을 갖는 것으로 나타났다. 하지만, 그림 52(a)와 비교해 볼 때, KOH 활성화된 CNFs의 직경은 KOH 용액의 몰수가 증가함에 따라 점차 감소하여 250 nm에서 80 nm로 줄어들었다. 이는 KOH 활성화 중에 나노섬유 표면에서 산소가 표면 탄소와 결합하여 이산화탄소와 일산화탄소를 만들기 때문에 일어나는 현상이다.

그림 53은 KOH 활성화중 산소가 탄소 수율에 미치는 영향을 보여준다. CNFs의 탄소는 KOH의 산소에 의해서 40.52 wt%에서 97.97 wt%까지 제거된다. 10 M 용액이 사용되었을 때, 활성화 후의 탄소수율은 2.03 wt%로 매우 낮게 나타났다.



(a)

(b)

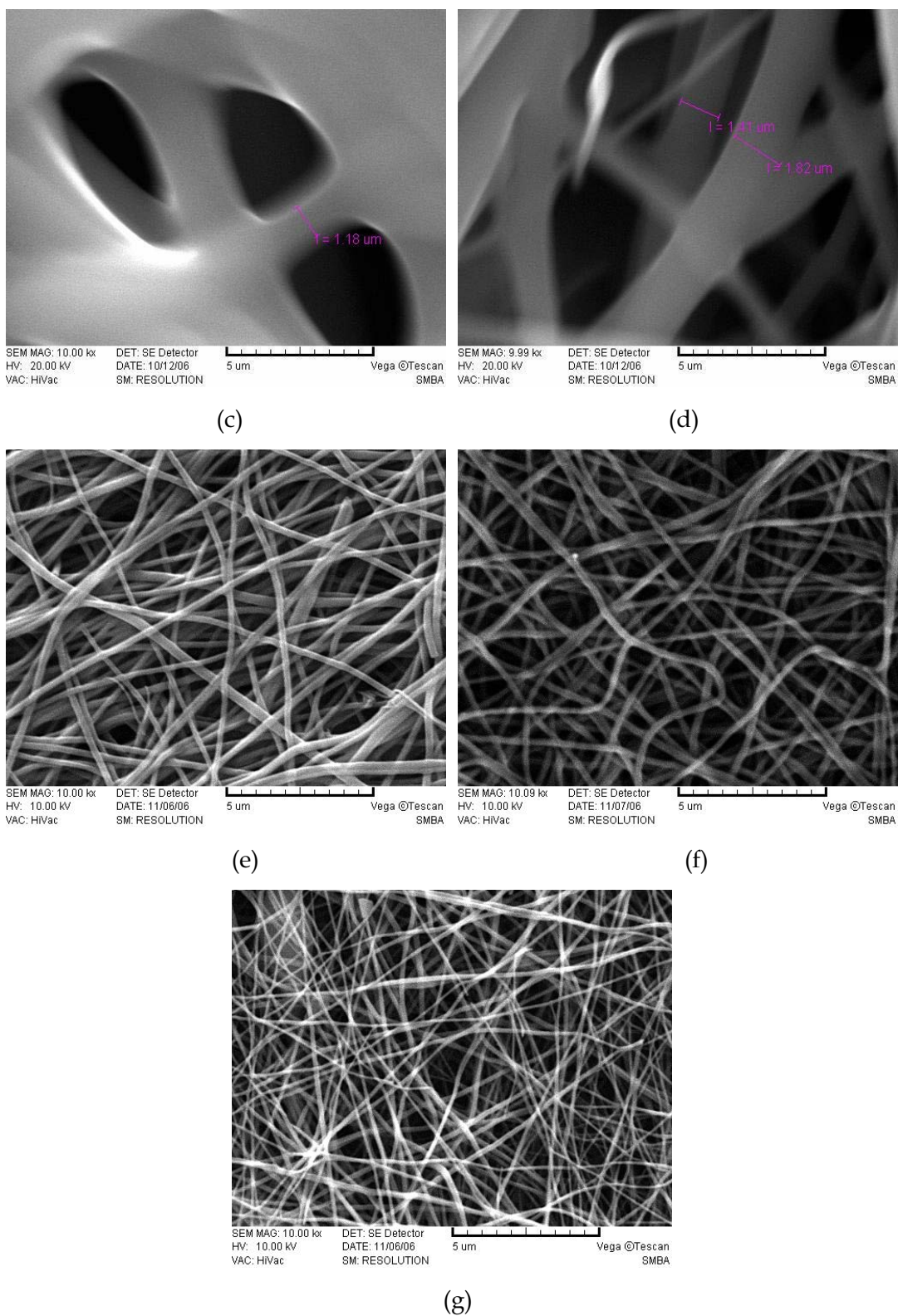


Fig. 52. SEM images of CNFs: (a)A, (b)B, (c)C, (d)D, (e)E, (f)F and (g)G.

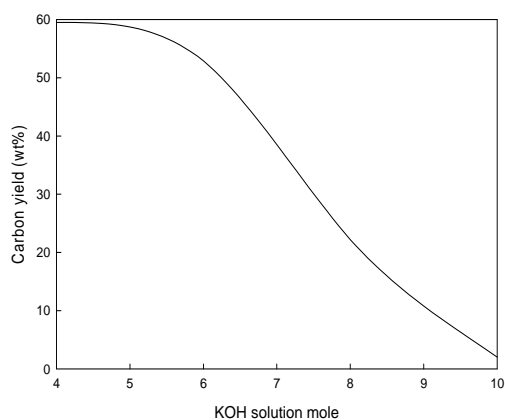


Fig. 53. Carbon yield of KOH activated CNFs.

이러한 이유로 10 M KOH 용액을 제외하고 4-8 M KOH 용액이 실험에서 사용되었다. 질소 흡착에 의한 기공구조분석은 Table 11에 나타내었다.

Table 11. Textual properties and Hydrogen adsorption of CNFs

	A	B	C	D	E	F	G
PAN (g)	3	3	3	3	3	3	3
DMF (g)	30	40	50	60	27	27	27
ZnCl ₂ (g)	·	2	4	6	·	·	·
Immersing KOH solution (M)	·	·	·	·	4	6	8
BET specific surface area (m ² /g)	46	334	777	944	1410	2006	2420
Total pore volume (cc/g)	0.1332	0.4304	0.5296	0.9606	0.748	1.784	2.391
HK micro pore volume (cc/g)	0.03	0.14	0.32	0.40	0.57	0.86	1.04
pore volume (0.6-0.7nm) (cc/g)	0.00397	0.01488	0.05698	0.08438	0.00923	0.01843	0.03544
The amount of hydrogen adsorption (Σwt%)	0.4345	0.5331	0.713	1.54	0.672	0.911	1.03

염화아연의 첨가량이 증가할수록 BET 비표면적은 증가하였고 전체 기공 부피와 미세기공 부피도 증가함을 확인할 수 있었다. KOH활성화된 CNFs의 경우 BET 비표면적, 전체기공부피, 미세기공부피는 KOH 용액의 농도가 짝어 질수록 증가함을 보였다.

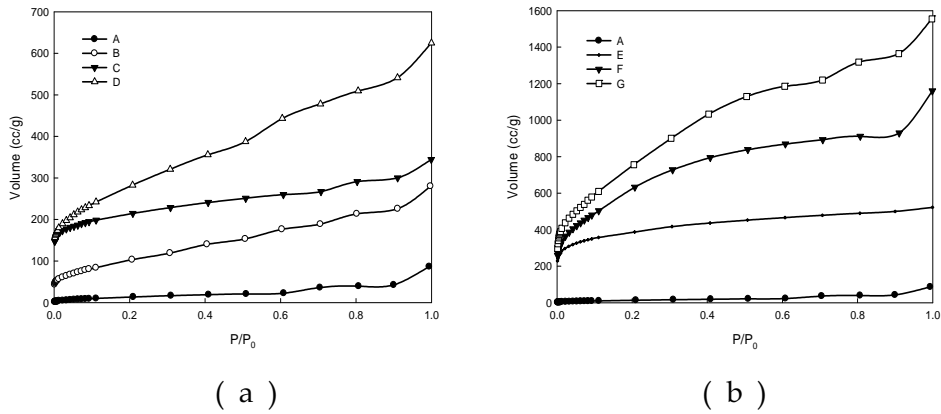


Fig. 54. Nitrogen Isotherms of CNFs: (a); A, B, C and D (b);A, E, F and G.

그림 54은 77K에서 부피법으로 측정된 질소흡착등온선을 보여준다. 모든 시료는 Type II형 태의 흡착등온선을 갖는다. 이는 Table 6에서 확인되는 기공부피에서처럼 각 시료들이 중기공 이 발달되어 있음을 보여준다. 그림 55와 그림 56은 기공 DFT 법에 의한 기공 크기 분포를 나 타낸 것으로 염화아연으로 활성화된 나노섬유의 기공은 미세기공과 중기공이 모두 잘 발달되 어 있음을 보여준다.

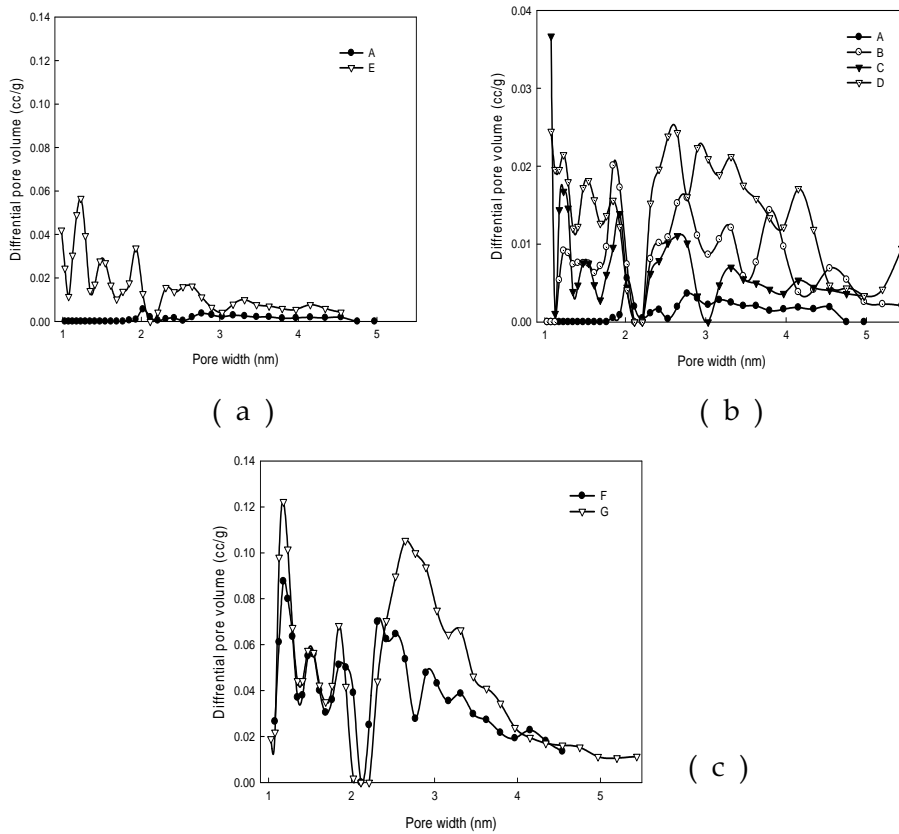


Fig. 55. DFT differential pore volume of CNFs : (a); A, B, C and D (b);A, E (c) F, G.

그림 55와 그림 56으로부터 비록 활성화된 CNFs가 IUPAC의 정의(마이크로 기공 $\leq 2 \text{ nm}$ < 메조기공 $\leq 50 \text{ nm}$)에 의해 중기공이라고 하더라도 기공의 대부분은 기공직경 1 ~ 5 nm의 범위에 존재한다.

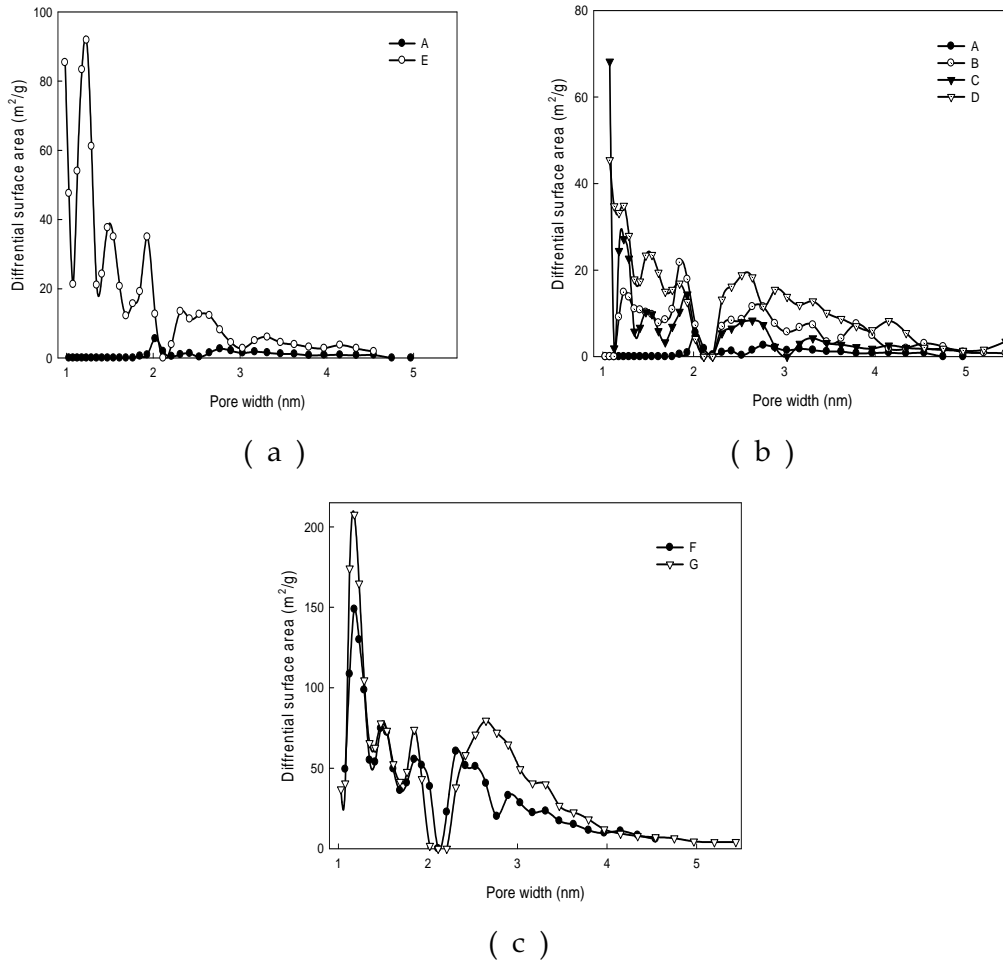
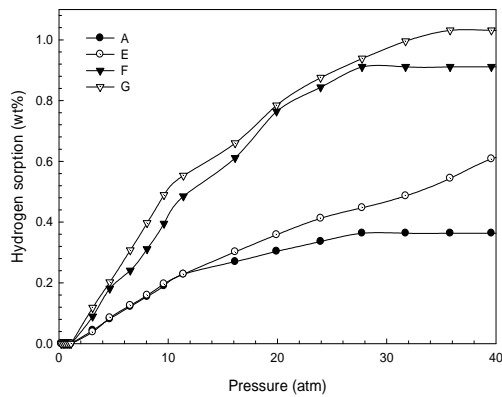


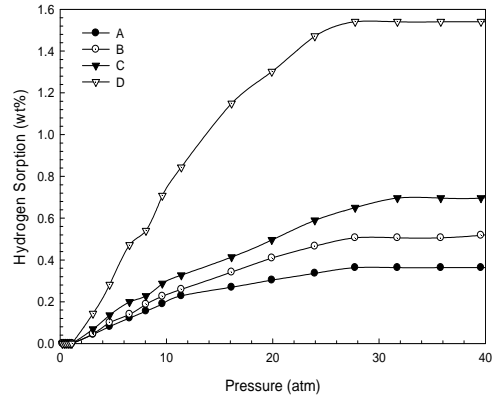
Fig. 56. DFT differential surface area of CNFs : (a); A, B, C and D (b);A, E (c) F, G.

Table 11에서, 미세기공의 부피는 H-K 법으로 계산하였다. 전체기공부피에 대한 미세기공 부피 비는 30~60%로 넓게 분포한다. 이는 활성화 조건에 따라서 기공 크기 분포를 조절할 수 있음을 의미한다.

그림 57은 상온에서 0에서 40 atm의 압력으로 실험한 CNFs의 수소흡착을 보여준다.



(a)



(b)

Fig. 57. Hydrogen adsorption of CNFs : (a); A, B, C, D (b);A, E, F and G.

그림 57을 보면, 시료들 중에서 D의 수소 흡착량이 가장 높음을 알 수 있다. 이는 D의 기공 크기분포를 보면 0.6에서 0.7 nm에 해당하는 기공부피를 가장 많이 지니기 때문이다. 몬테카를로 시뮬레이션에 의하면 수소의 흡착은 0.6-0.8 nm의 기공크기에서 가장 효과적이라고 알려져 있다.

Table 11에서 수소흡착분석결과를 나타냈다. 0.6에서 0.7 nm사이의 기공직경을 가진 기공부피가 수소흡착력에 영향을 미쳤다. 비록 비표면적의 효과가 있더라도, D와 가장 높은 비표면적을 지닌 G를 비교해보면 수소흡착에 있어서 기공크기 분포(기공직경 0.6~0.7 nm)가 수소저장에 더 큰 영향을 준 것으로 판단된다.

7.6. 화학적 활성화에 의해 기공 제어된 전기방사 탄소섬유를 이용한 향상된 수소저장 능력 평가

수소 흡착능을 향상시키기 위하여 PAN (polyacrylonitrile)을 이용하여 전기방사된 나노섬유를 얻어냈다. PAN의 용액 상태에서의 낮은 밀도는 높은 끓는점에서 고체 나노 섬유를 제조하기가 어려우므로, 적합한 끓는점과 전기전도성을 가진 DMF (N,N-dimethyl formamide)를 사용하여 전기방사 하였다. 또한 전기방사된 나노섬유의 비표면적을 비약적으로 증가시키고 microporous 구조를 가지게 하기 위하여 NaOH (sodium hydroxide)와 K₂CO₃ (potassium carbonate)를 사용하여 화학적 활성화를 부여하였다. 그림 32는 전기방사 장치의 모식도이다. 그림 32의 전기방사장치를 이용하여 나노섬유를 얻어내기 위하여 고분자 용액이 준비되었다. 전기방사의 조건으로 다양한 조건이 존재한다. 전압을 높일 경우 탄소나노섬유의 직경이 줄어들게 되고, collector의 회전속도가 증가할수록 역시 탄소나노섬유의 직경이 줄어들게 된다. 고분자 용액의 점성역시 전기방사에 중요한 요인이 된다. 본 실험에서는 최적의 고분자 용액의 점성을 수십 차례의 실험을 통하여 PAN대 DMF의 비율을 1 : 10 (wt%)로 결정하였다. 실린지 안의 고분자 용액은 30ml정도 이고, 실린지 내경은 1.27mm, 실린지 텃은 18G를 사용하였다. 고분자 용액을 방사하는 속도는 1 ml/h이며, 전압은 15kV로 사용하였다. 실린지 텃에서 콜렉터까지의 거리는 10cm이며, 콜렉터의 회전속도는 100rpm이었고, 좌우 17cm의 거리를 3 cm/s의 속도로 이동하며 골고루 분포된 나노섬유를 얻어내었다.

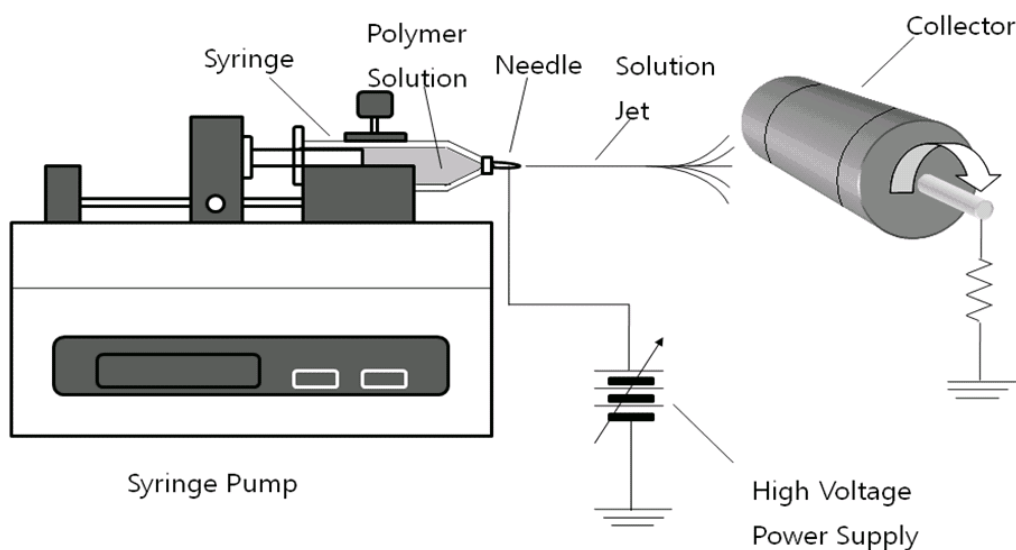


Fig. 58. Schematic diagram of electrospinning apparatus.

Table 12에서는 NaOH와 K₂CO₃를 화학적 활성화기로 사용하여 얻어진 최종물질의 조건 및 명명을 나타내고 있다. 활성화는 1023 K, 3 h의 조건으로 질소분위기하에서 실시하였다. 승온속도는 5 K/min 이고, 질소 주입량은 50 ml/min로 실시하였다. 활성화 과정이 끝난 후 모든 샘플은 곁에 묻은 용액을 제거하기 위해 충분히 세척되었고, 383 K의 온도에서 하루정도 건조되었다.

Table 12. Constituent mass ratios of the used mixtures in this study

Sample name	CF-R	ACF-P ACF-P ACF-S ACF-S ACF-S ACF-S					
		C2	C4	H2	H4	H6	H8
PAN (g)	3	3	3	3	3	3	3
DMF (g)	27	27	27	27	27	27	27
Immersing K ₂ CO ₃ solution (M)	-	2	4	-	-	-	-
Immersing NaOH solution (M)	-	-	-	2	4	6	8

그림 59에서는 전기방사섬유의 제조과정을 보여준다. 전기방사된 나노섬유는 각 조건에 맞게 안정화와 탄화 과정을 거치고, NaOH와 K₂CO₃를 사용하여 활성화되었다.

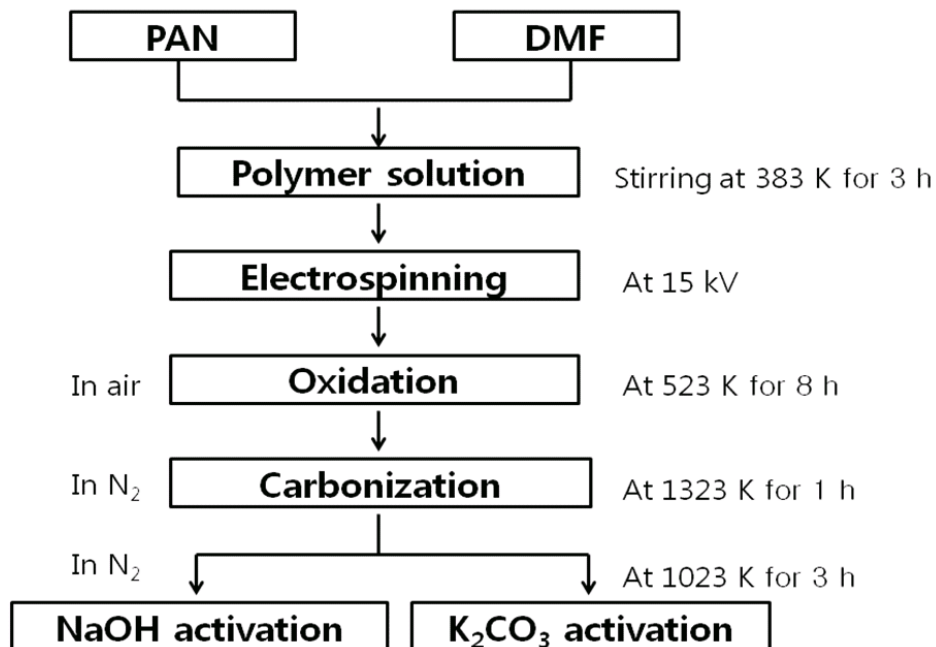


Fig. 59. Procedure diagram of preparation of ACF.

그림 60에서 부피법을 이용하는 수소저장장치 (PCT : Pressure Composition Temperature)의 모식도를 설명하였다. 전기방사된 탄소섬유의 수소 흡착능을 얻기 위하여, 샘플들은 473 K의 온도에서 2시간동안 degassing되었고, 303 K의 온도에서 0에서 5MPa의 압력으로 평가되었다.

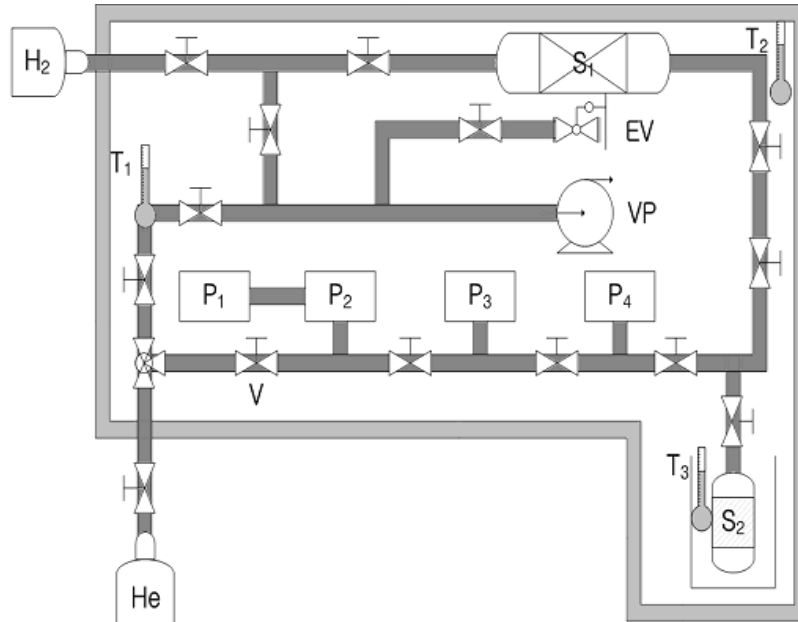
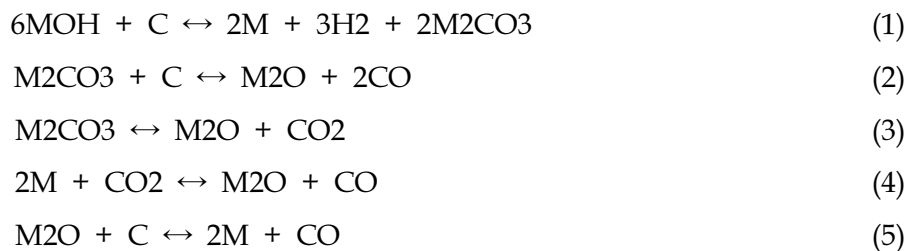


Fig. 60. Schematic diagram of PCT apparatus used in this study; S1 : buffer tank, S2 : reactor, T1, T2, and T3 : thermometer, P [pressure gauge; P1 (10⁻⁴ torr), P2 (20 psia), P3 (10 atm), and P4 (100 atm)], V : valve, VP : vacuum pump, EV : exhausted valve.

그림 61는 만배로 확대한 전기방사된 탄소나노섬유의 SEM 이미지를 보여준다. SEM 이미지의 표면 형태는 일정하게 보인다. CNFs와 CF-R의 직경은 300nm정도인데 반해, K2CO3와 NaOH로 활성화 과정을 거친 후의 전기방사된 탄소나노섬유의 직경은 감소하였다. K2CO3 활성화 후의 탄소나노섬유의 직경은 280에서 202nm 정도이었고, NaOH 활성화 후의 탄소나노섬유의 직경은 280에서 115nm정도였다. 결과로부터 탄소는 다음의 식과 같이 CO와 CO2가 타서 날라가버리는 것으로 보여진다.



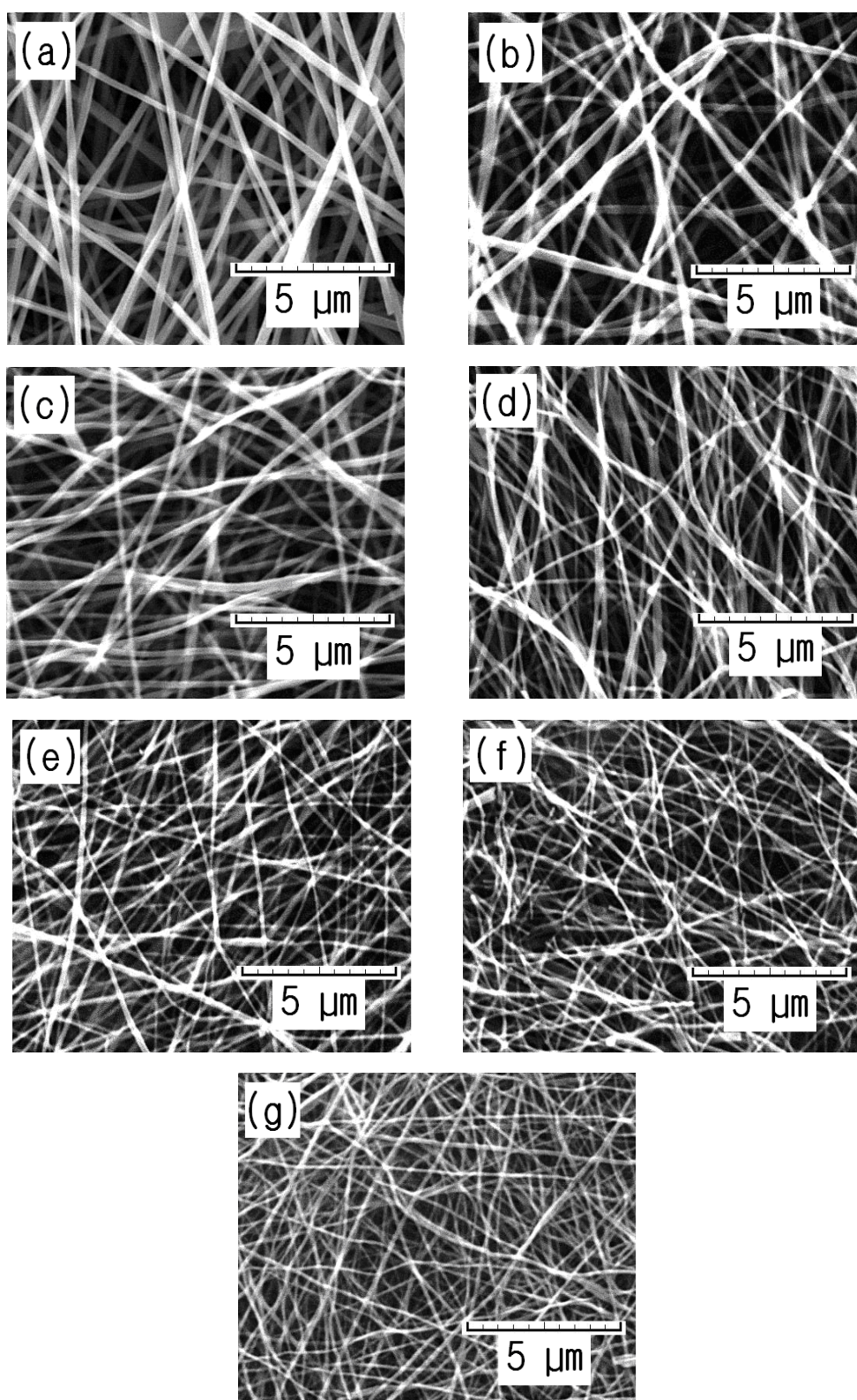
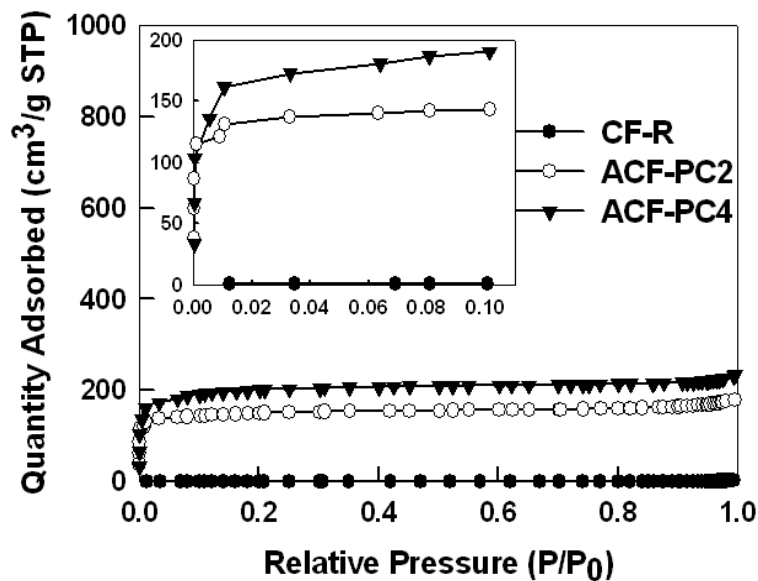


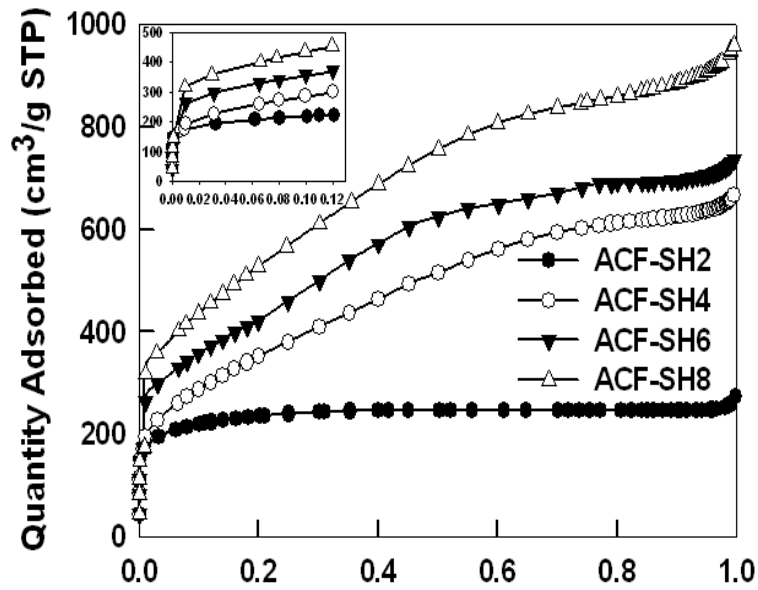
Fig. 61. SEM images of carbon fibers; (a) : CF-R, (b) : ACF-PC2, (c) : ACF-PC4, (d) : ACF-SH2, (e) : ACF-SH4, (f) : ACF-SH6, (g) : ACF-SH8 (X 10 K).

그림 62에서 모든 샘플의 isotherm을 나타낸다. 그림 36의 (a)에서 CF-R 샘플은 nonporous 물질을 의미하며 어떠한 변화도 보여지지 않는다. ACF-PC2와 ACF-PC4의 흡착등온선 곡선은 0.1 P/P0보다 아래 지점에서 크게 증가함을 보여주며 많은 부분이 microporous임을 나타낸다. 일반적으로 그래프가 꺾이는 지점을 'knee'라고 하며 단분자층 흡착이 완료된다고 알려져 있다. 흡착등온선 곡선이 0.9 P/P0를 넘으면서 작은 상승이 있는데, 이것은 K2CO3 활성화된 전기방사 탄소나노섬유가 약간 mesopore를 가지는 것을 의미한다. 이런 종류의 흡착등온선은 IUPAC에 의하여 Type II 로 명명되었다.

그림 62의 (b)는 NaOH 활성화된 전기방사 탄소나노섬유의 흡착등온선이다. 네 개의 그래프는 0.02 P/P0 부근에서 굴곡점을 가진다. 각 그래프는 NaOH의 농도에 따라 다른 특성을 나타낸다. NaOH 용액을 2몰로 사용했을 때, 굴곡점이 명확치가 않은 것을 확인할 수 있다. 그러나 ACF-SH4와 ACF-SH6, ACF-SH8의 경우에는 0.1 P/Po를 넘으면서 굴곡이 큰 변화를 보임을 관찰할 수 있었다. 이 샘플들의 변화는 mesopores와 macropores를 가짐을 의미한다. NaOH 활성화는 낮은 농도에서 micropores를 가지고 높은 농도에서 mesopores를 가짐을 알 수 있다. 즉 micropores는 높은 농도의 NaOH 활성화 과정을 거치면서 구멍을 만들어 mesopores로 바뀌게 된다.



(a)

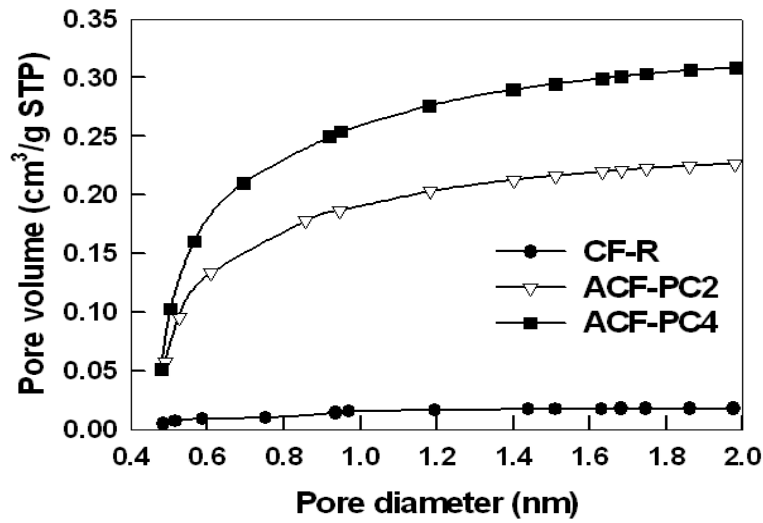


(b)

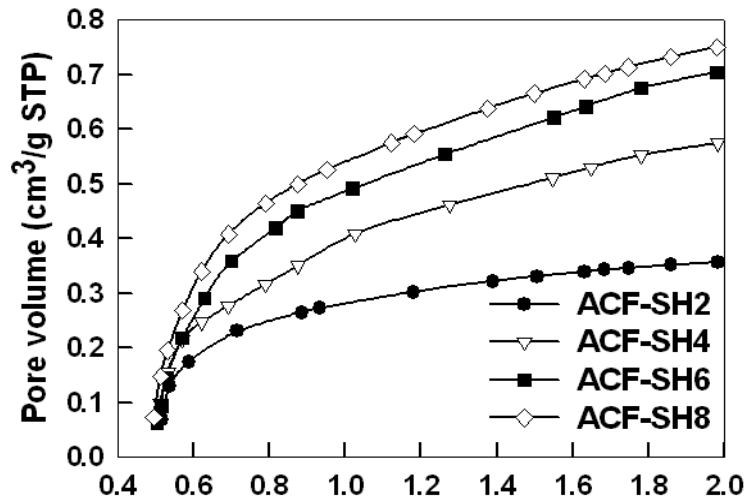
Fig. 62. Isotherms of samples; (a) : CF-R, ACF-PC2, and ACF-PC4, (b) : ACF-SH2, ACF-SH4, ACF-SH6, and ACF-SH8.

샘플들의 micropore 구조를 조사하기 위해, HK (Horvath-Kawazoe) 식을 이용한 pore size distribution을 그림 63에서 나타냈다. ACF-PC2와 ACF-PC4는 0.5 에서 0.8 nm까지의 기공크기 범위에서 많은 기공이 존재함을 나타낸다. 이러한 결과는 Monte-Carlo simulation 으로 따져보면 수소 흡착 용량에 적합하다.

ACF-PC4의 누적된 micropore volume은 0.3 cm³/g 이고, ACF-PC2의 누적 micropore volume 값은 0.2 cm³/g에 도달한다. NaOH 활성화된 탄소 나노재료의 pore size distribution 은 그림 63(b)의 K₂CO₃ 활성화된 탄소나노재료와 비슷한 경향을 띤다. 기울기의 변화는 0.5에서 0.8nm의 기공크기 범위에서 명확하게 나타난다. 관능기를 도입하기 위해 사용된 화학약품의 농도가 증가함에누적 micropore volume은 따라 증가하게 된다.



(a)



(b)

Fig. 63. HK cumulative micropore volume (a) : CF-R, ACF-PC2, and ACF-PC4, (b) : ACF-SH2, ACF-SH4, ACF-SH6, and ACF-SH8.

Table 13에서 기공 구조와 물리적 특성 및 수소 흡착능을 표시하였다. NaOH와 K₂CO₃ 활성화 모두 사용된 화학약품의 농도가 높을수록 specific surface area와 total pore volume, micropore volume 크게 증가하는 효과를 보였다. K₂CO₃ 활성탄소재료의 경우, micropore volume이 차지하는 비율이 80%를 넘는다. 이 결과는 그림 36(a)의 흡착등온선과도 일치한다. 각 NaOH 활성탄소재료의 micropore volume은 사용된 활성화제의 농도에 따라 다르지만 총 세공부피(total pore volume)의 50에서 90% 정도로 형성되었다. NaOH 활성화는 K₂CO₃ 활성화의 경우와 다르게 용액의 농도가 증가할수록 micropore volume은 감소하였다. 이 결과는 그

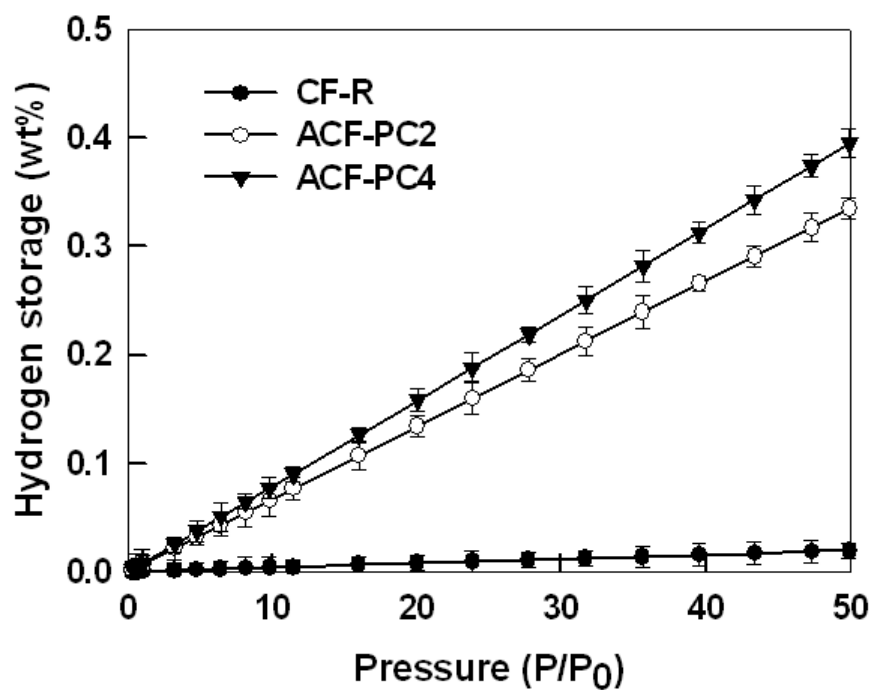
림 36(b)의 흡착등온선의 형태와 유사한 것으로 나타났다. 이 결과로부터 NaOH용액의 농도가 낮을수록 micropore 구조가 잘 발달되고, NaOH용액의 농도가 높을수록 mesopore 구조가 더 발달됨을 알 수 있었다.

Table 13. The textural properties and hydrogen adsorption capacity of ACFs

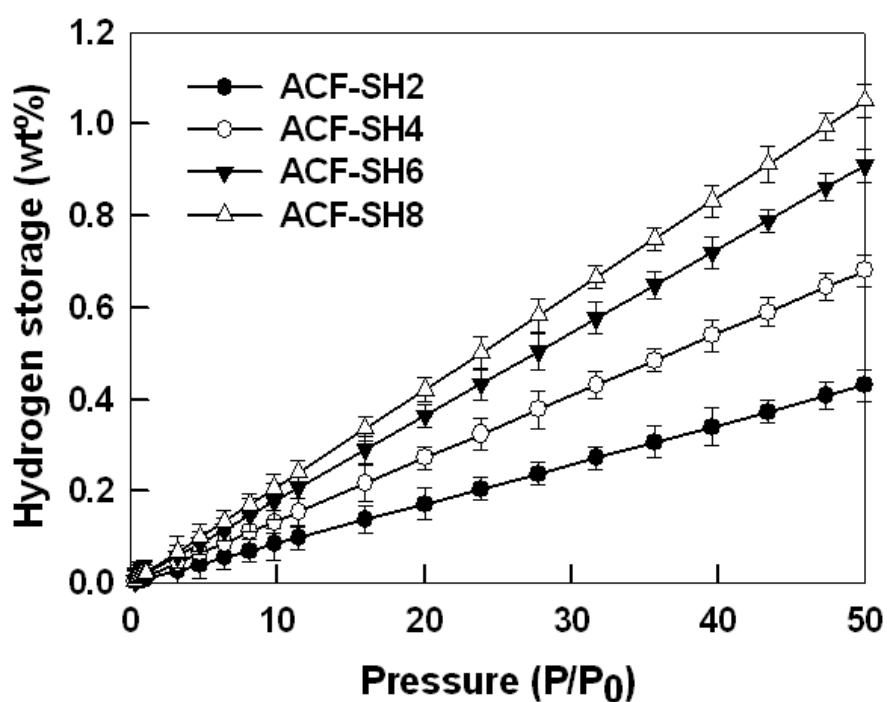
	CF-R	ACF-P	ACF-P	ACF-S	ACF-S	ACF-S	ACF-S
		C2	C4	H2	H4	H6	H8
$S_{BET}^{1)}$ (m^2/g)	17	527.9	587.2	868.3	1804.4	1867.8	1933.2
$V_T^{2)}$ (cc/g)	0.03	0.272	0.357	0.397	0.991	1.119	1.459
$V_M^{3)}$ (cc/g)	0.02	0.227	0.309	0.356	0.575	0.705	0.751
$F_{M/V}^{4)}$ (%)	67	83	87	90	58	63	51
$A_H^{5)}$ ($\sum wt\%$)	0.02	0.34	0.39	0.43	0.68	0.91	1.05

1)SBET : BET specific surface area, 2)VT : Total pore volume, 3)VM : HK micropore volume, 4)FM/V : Fraction of micropore, 5)AH : Amount of hydrogen adsorption

그림 64에 준비된 샘플들의 수소저장능을 나타내었다. K₂CO₃ 활성화된 샘플인 ACF-PC2와 ACF-PC4는 각각 0.34와 0.39 wt%의 수소저장능을 보여주었다. NaOH 활성화된 탄소나노재료의 경우에 ACF-SH2, ACF-SH4, ACF-SH6, ACF-SH8의 수소저장능은 각각 0.43, 0.68, 0.91, 1.05 wt%에 도달했다. 이것은 NaOH 활성화탄소나노섬유의 비표면적과 미세기공부피가 K₂CO₃ 활성화탄소나노섬유보다 더 높기 때문이다. ACF-PC4와 ACF-SH8를 비교해보면, ACF-SH8이 3.3배 높은 비표면적과 4.1배 높은 전체기공부피, 그리고 2.8배 높은 수소저장능을 가진다. 이것은 ACF-SH8 가 ACF-SH4 보다 micropore volume이 높기 때문이다.(ACF-PC4 : 83 %, ACF-SH8 : 51 %)



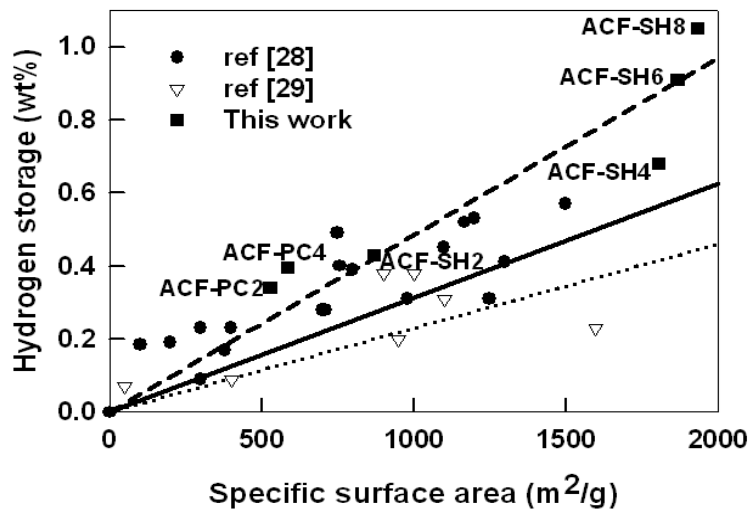
(a)



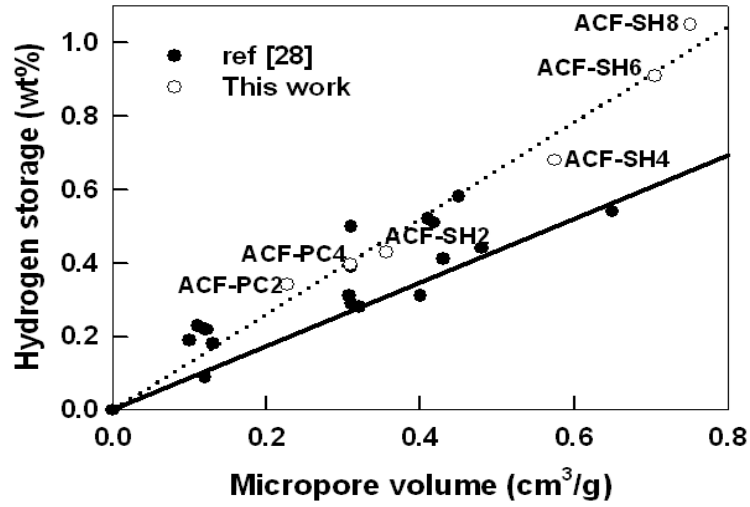
(b)

Fig. 64. Hydrogen storage of samples; (a) : CF-R, ACF-PC2, and ACF-PC4, (b) : ACF-SH2, ACF-SH4, ACF-SH6, and ACF-SH8.

그림 65에서는 수소저장매체로서 다음과 같은 single-walled carbon nanohorns (SWNH), single-walled carbon nanotubes (SWNT), graphitic carbon nanofibers (GNF), and activated carbons (AC) 재료를 사용한 수소저장 데이터와 우리가 실시한 전기방사된 활성탄소섬유를 사용한 수소저장 데이터를 비교하였다. 그림 65(a)에서 세가지 회귀선은 각기 다른 재료를 사용한 결과를 나타낸다. 이 결과가 비표면적이 증가함에 따라 수소저장능이 따라서 증가하는 같은 경향을 보이기는 하지만, 회귀선의 slope는 고유의 형태와 기공구조에 기초하여 각기 다른 약간씩 다른 값을 가진다. 우리가 실시한 연구의 회귀선의 slope는 다른 재료들의 결과와 비교하여 1.5배에서 2배정도의 높은 값을 나타냈다. 그림 65(b)에서는 수소저장능과 micropore volume사이의 상관관계에 대하여 조사하였다. 비록 약간의 데이터가 흩어져 있긴 하지만 회귀선은 명백하게 관찰되었고, 수소저장능은 micropore volume에 비례하는 것을 알 수 있었다. 비록 수소저장능이 다른 저장매체에 비교하여 낮은 압력에서 측정되었지만, 우리가 실시한 회귀선의 slope는 다른 저장매체들의 slope보다 더 가파른 경사를 보였다. 이 결과들을 토대로 우리가 실시한 전기방사방법과 활성화 방법을 거쳐 만들어진 재료의 수소저장능력은 다른 저장매체의 그것과 비교하였을 때 우월함을 알 수 있다. 즉 전기방사된 활성탄소섬유는 활성화방법에 의하여 보다 더 효과적으로 수소저장방법에 site를 도입할 수 있는 최적의 형상을 제공할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 65. Hydrogen storage against (a) specific surface area and (b) micropore volume measured at 303 K and 5 MPa. Data of Ref. [28] was obtained at 303 K and 10 MPa; data of Ref. [29] was measured at 298 K and 6.5 MPa.

그림 66에서 다양한 탄소 재료를 이용한 수소 흡착 메커니즘을 나타낸다. 활성탄의 경우에 mesopore와 macropore는 기공의 직경이 너무 크고 기공을 가지지 않는 면적이 크게 분포되어 있기 때문에 수소 분자를 가둘 수 없어서 수소 저장에 도움을 주지 못한다. graphite를 수소저장매체로 사용하는 경우에도 공간상 제약을 받게 된다. 왜냐하면 그림 66 (b)에 나타난 것처럼 graphite의 깊숙한 층간 구조 속으로 수소 분자의 저장과 추출이 어렵기 때문이다. 그래서 graphite 층사이의 바깥쪽에 수소 분자의 흡착과 탈착이 일어나게 된다. 그림 66 (c)에서 SWNT가 수소저장을 위해 사용될 때, 수소 분자는 SWNT의 안과 바깥, 그리고 사이로 저장될 수 있다. 그러나 너무 층간 구조가 크기 때문에 graphite와 같이 공간적 제약을 받는다. 그리고 SWNT의 벽 사이의 거리와 SWNT의 내경을 조절하고 일정하게 만들기 어렵다. 그림 66 (d)의 전기방사된 활성화된 탄소 섬유는 기공의 크기 제어가 가능하여 수소저장에 효과적인 이상적인 형태를 제공할 수 있다.

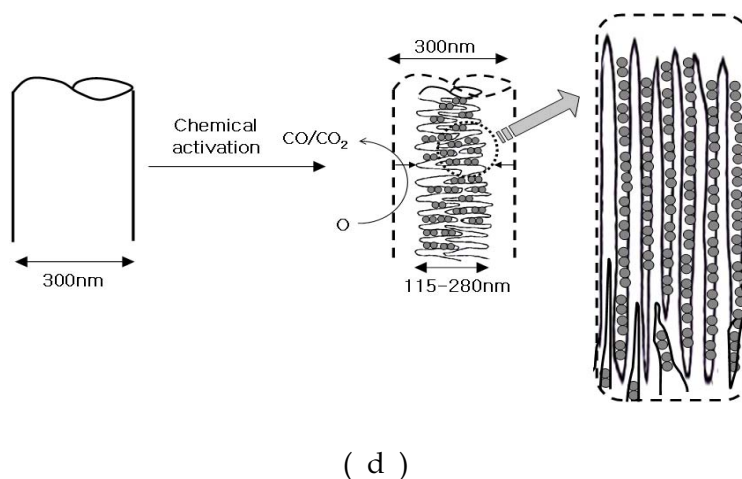
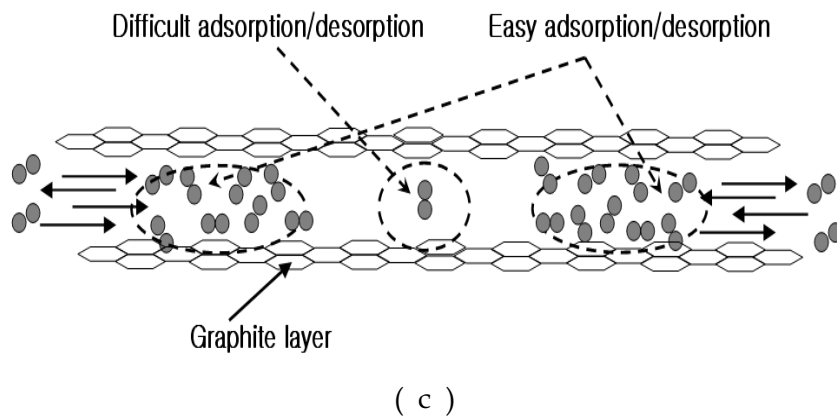
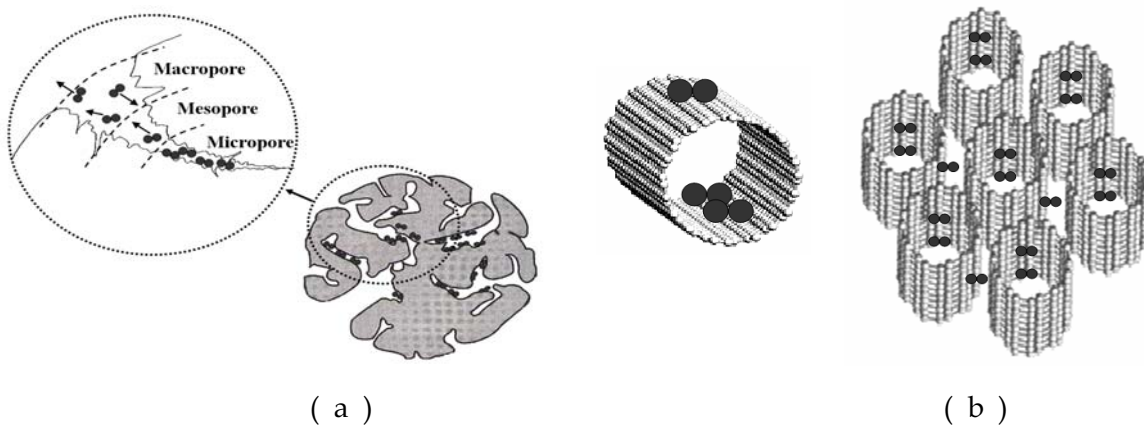


Fig. 66. The mechanism of hydrogen adsorption using various carbon materials; (a) : AC, (b) : SWNT, (c) : Graphite, (d) Electrospun ACF.

7.7. 바나듐 촉매를 함유한 전기방사 활성탄소섬유의 향상된 수소저장 능력 평가

Table 14과 그림 67은 바나듐 촉매를 사용하여 제조된 전기방사 활성탄소섬유의 제조 및 활성화 여부 그리고 명명을 나타낸다.

Table 14. The preparation of samples (Unit : g)

	ECF	ECF-V	AECF	AECF-V
PAN	3	3	3	3
DMF	27	27	27	27
V ₂ O ₅	-	1	-	1
Activation	X	O	X	O

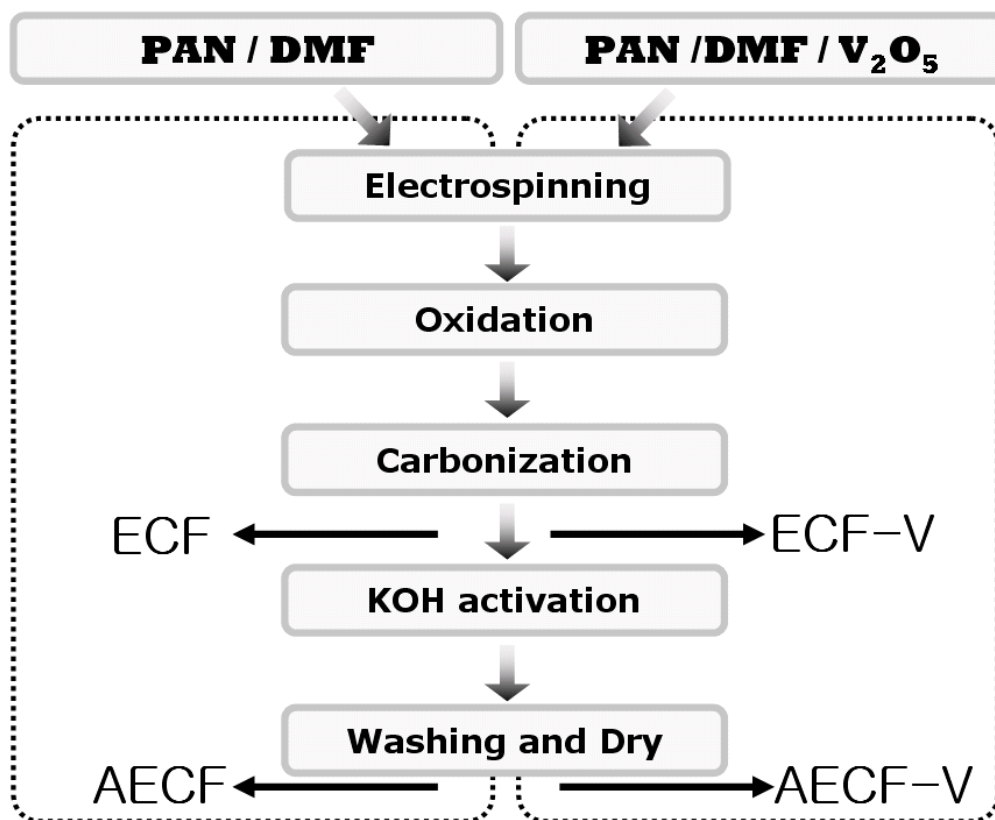
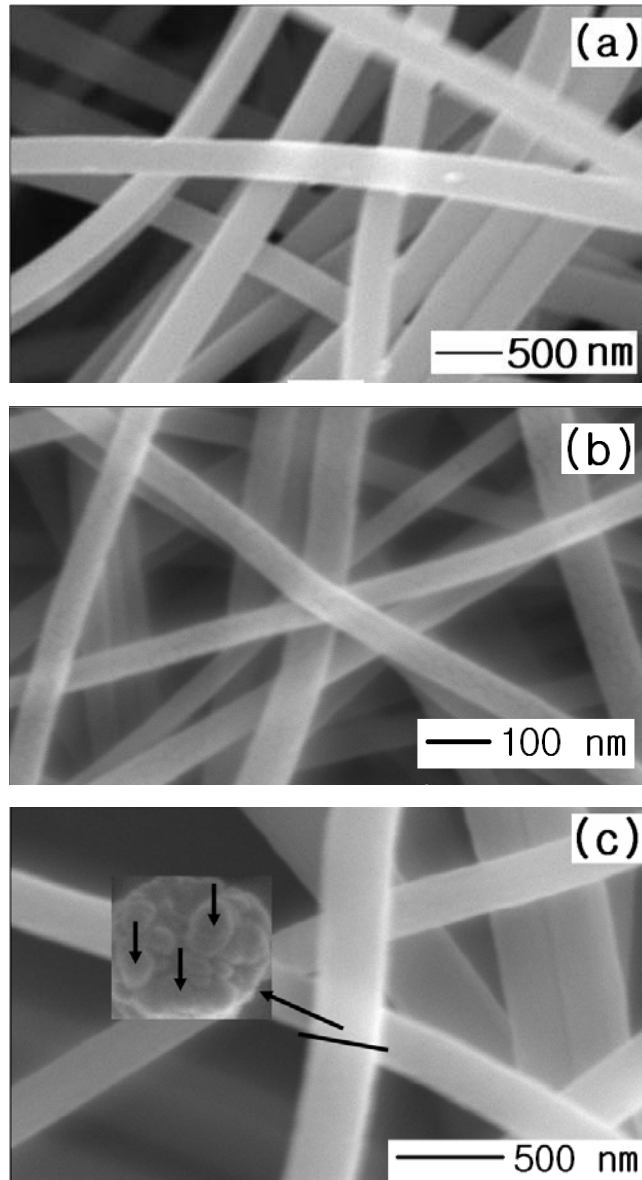


Fig. 67. The schematic procedure of preparing samples in this study.

그림 67에서 바나듐 촉매가 사용된 전기방사 활성탄소섬유의 SEM 이미지를 보여준다. 모든 표면에서 바나듐 덩어리가 없는 매끄러운 표면이 관찰되었고, 바나듐 촉매는 그림 68 (c)와 (d)의 섬유 안에서 관찰되었다. ECF의 직경은 310 nm이고 AECF의 직경은 75nm이었다. 이것은 섬유의 직경이 감소함에 따라 KOH 활성화제가 CO 또는 CO₂ 를 바깥쪽으로 가지고 나가는 메커니즘에 근거한다. 바나듐 촉매를 함유하는 섬유의 경우에는 섬유의 직경이 약간 증가함을 볼 수 있는데 이것은 바나듐 촉매가 PAN 고분자 용액에 첨가되면서 점성이 증가하였기 때문으로 여겨진다. 일반적으로 큰 점성을 가진 고분자용액의 경우 전기방사 하였을 때 섬유의 두께가 두꺼워짐이 일반적인 견해이다. ECF-V와 AECF-V의 평균 직경은 약 350과 80nm이다.



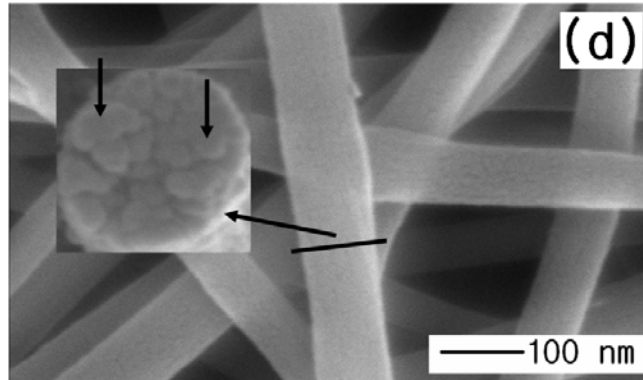


Fig. 68. SEM image of ECNFs.

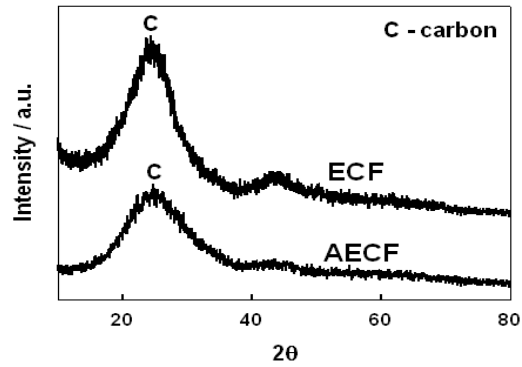
Table 15은 ECF와 AECF 샘플의 EDS 결과이다. ECF와 AECF의 각각의 탄소의 비율은 98.7, 99.2% 이었고 이것은 두 샘플이 다른 방해 없이 잘 탄화되었음을 보여준다. ECF-V 샘플의 경우에 바나듐이 25% 정도가 발견되었다. 촉매로 V2O5가 사용되었더라도 산소의 양은 불과 0.4%정도 밖에 되지 않음을 발견할 수 있다. 이것은 탄화 온도보다 V2O5의 녹는점이 낮기 때문에 탄화가 진행되는 가운데 CO나 CO2 빠져나가기 때문에 V2O5가 고갈되어 버리기 때문이다. 그리고 KOH 활성화 가운데 탄소의 yield가 감소하기 때문에 AECF-V 샘플은 ECF-V보다 탄소의 비가 더 적어지게 된다. Table 15에서 볼 수 있다시피 바나듐은 높은 비율을 나타내는데, 이로 인해 활성화 과정 중에서도 바나듐은 제거되지 않음을 알 수 있다.

Table 15. EDS analysis of CNFs (Unit : %)

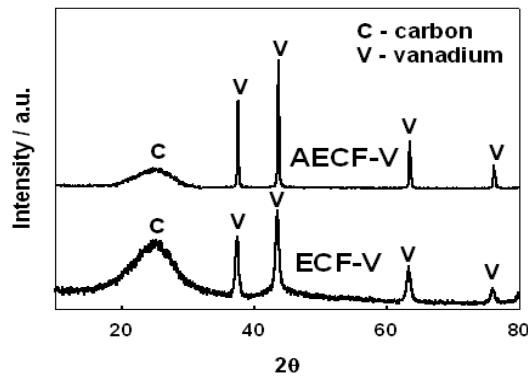
Element Sample	C	V	O	N
ECF	98.7	-	0.4	0.9
AECF	99.2	-	0.5	0.3
ECF-V	74.5	24.8	0.4	0.3
AECF-V	51.2	47.8	0.4	0.6

그림 69은 준비된 샘플들의 XRD 결과이다. 그림 69 (a)에는 ECF와 AECF를 나타내었다. ECF의 경우 탄소 피크와 graphite 탄소피크의 2θ 값이 각각 25.3°과 43.2°이다. 2θ값이 25.3°일 때 ECF와 AECF를 비교해 볼때, 탄소 yield 는 화학적 활성화로 감소하기 때문에 AECF는 ECF보다 더 낮은 intensity를 가진다. 그림 69 (b)는 ECF-V와 AECF-V의 XRD 그래프인데, AECF-V의 탄소 피크는 그림 69 (a)의 ECF-V의 탄소 피크보다 약한 것을 알 수 있다. 이것은

탄소의 graphitization은 높은 온도에서 탄화 시킬 때 일어남을 의미한다. 이 피크는 화학적 활성화 이후에 사라지게 된다. 탄소 함유의 graphite 구조는 화학적 활성화 중에 탄소 함유위에 기공을 형성하면서 파괴된다. 바나듐 피크는 산소 피크없이 EDS데이터의 결과와 같이 나타난다. 결론적으로 V₂O₅의 산소는 탄화 가운데 제거되어진다. 이러한 기공 구조가 형성되는 메카니즘은 그림 44에서 규명하였다



(a)



(b)

Fig. 70. XRD data of samples of this study.

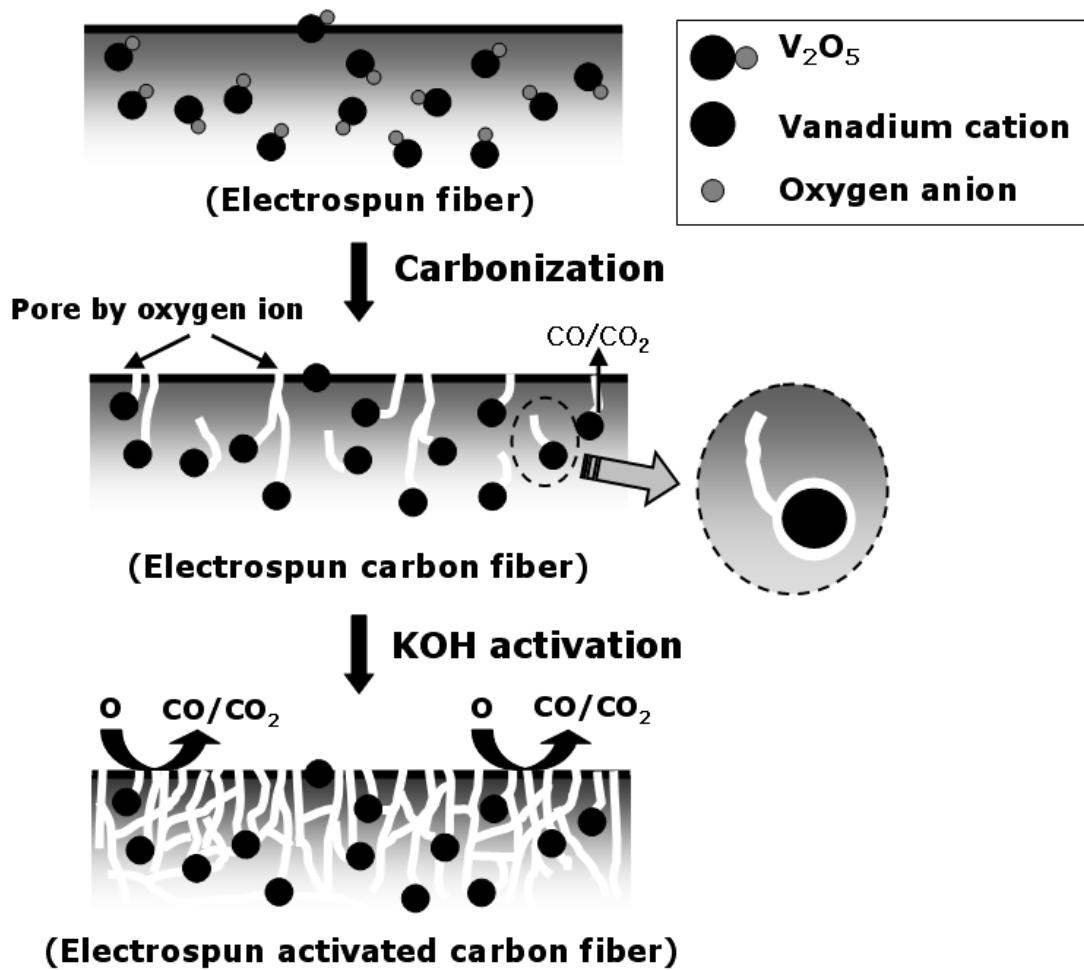


Fig. 70. The schematic diagram of forming pores.

탄소나노섬유의 질소 분위기 흡착등온선은 그림 71에 나타내었다. 각 커브들은 IUPAC에 의해 Type II로 해석된다. ECF와 ECF-V의 경우 큰 변화는 보이지 않으나, ECF-V는 ECF보다 약간 높은 양 흡착이 증가하였다. V_2O_5 의 해리된 산소는 탄화 과정에서 CO나 CO_2 로 제거되면서 작은 기공 구조를 만들게 된다. AECF나 AECF-V의 경우에 각 그래프는 P/P0 (0.01)부근에서 일명 'knee'라고 불리는 변곡점을 가지게 된다. 이 점은 단분자층 흡착이 끝났음을 의미한다. 그래서 BET 식을 이용한 비표면적 측정을 가능하게 한다. 낮은 압력에서 흡착등온선의 커브는 micropore 구조의 발달을 의미한다. 이 지식에 기초하여 micropore 구조의 발달은 KOH 활성화 후에 관찰된다. P/P0가 (0.01)을 넘어서면서 흡착량은 증가하게 되는데 이것은 그것들이 또한 mesopore를 가짐을 의미한다. AECF와 AECF-V의 커브는 P/P0 (0.01)를 넘어서면서 서서히 증가하게 된다. 그래서 활성화된 샘플들은 mesopore 역시 가지게 된다. AECF의 흡착량은 1555 cc/g 이고 AECF-V의 흡착량은 1796 cc/g에 달하게 된다. AECF-V의 흡착량이 더 높은 까닭은 V_2O_5 의 해리된 산소가 탄화 과정중에 발달된 기공 구조를 형성하여서 이다. 그러나

ECF와 ECF-V 사이의 차이는 AECF와 AECF-V의 차이에 비교하여보면 활성화 과정을 거친 샘플들이 더 큰 차이를 보임을 알 수 있다.

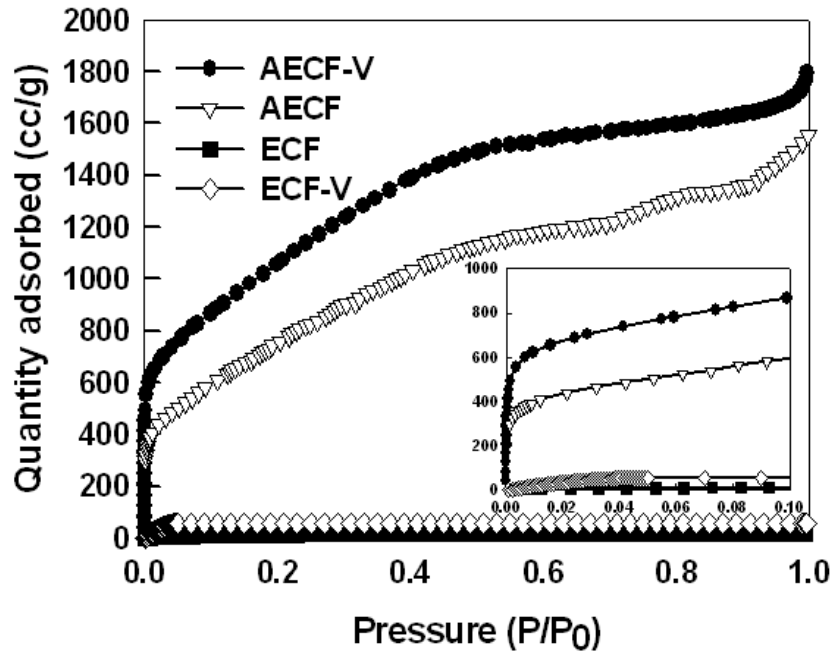


Fig. 72. Nitrogen adsorption isotherm of CNFs.

micropore 구조를 조사하기 위한 방법은 여러 가지가 있지만 그 중에서 HK (Horvath-Kawazoe) equation 가 잘 알려져 있다. HK method는 micropore volume을 조사하는데 뛰어나다. 이를 이용한 탄소나노섬유의 micropore volume distribution이 그림 46에 나타나 있다. ECF의 경우 큰 변화는 보이지 않으며 ECF-V의 경우에는 0.6에서 0.8nm의 기공 크기 범위에서 약간의 기공이 발견된다. 활성화를 거친 후 발달된 micropore 구조를 갖는 AECF와 AECF-V의 기공 직경 범위는 0.7에서 0.8nm 정도가 된다. 이 기공 직경 범위는 Monte-Carlo simulation 의 수소저장량을 향상시키는 조건에 부합하게 된다. AECF와 비교하였을 때 AECF-V는 기공 직경의 범위가 0.8에서 2.0nm의 더 발달된 micropore 구조를 갖게 된다. 이러한 결과의 이유는 V₂O₅의 효과 때문이다. 보다 두드러지게 0.6nm 이상의 기공을 가지게 되는 AECF-V는 탄화과정중에 더 좁고 작은 크기의 기공을 형성하게 된다.

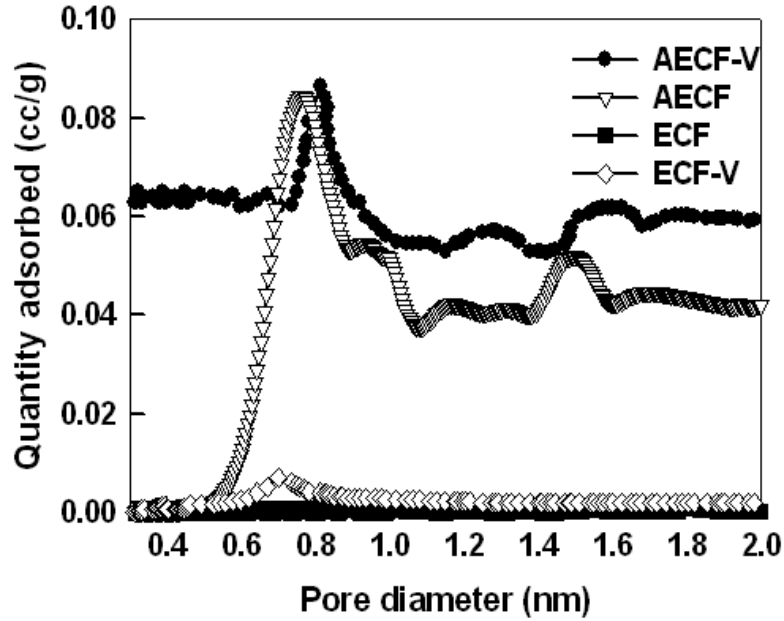


Fig. 73. HK pore size distribution of CNFs.

Table 16에 탄소나노섬유의 수소저장량과 기공의 특성에 대하여 나타내었다. 활성화 과정을 거치지 않은 샘플의 경우에 ECF와 ECF-V는 각각 16 m²/g, 43 m²/g의 작은 비표면적을 가지게 된다. KOH 활성화 과정을 거치게 되면 매우 큰 비표면적을 가지게 되는데, AECF와 AECF-V의 비표면적이 각각 2480 m²/g과 2780 m²/g임을 보면 알 수 있다. 활성화 과정을 거친 샘플들의 경우 micropore의 양이 51에서 57%정도임을 알 수 있는데 이것은 KOH 활성화가 micropore 뿐만 아니라 mesopore도 형성시키기 때문이다.

Table 16. Textural properties and hydrogen storage of CNFs

	ECF	ECF-V	AECF	AECF-V
¹⁾ S _{BET} (m ² /g)	16	43	2480	2780
²⁾ V _T (cc/g)	0.03	0.11	2.42	2.67
³⁾ V _M (cc/g)	0.02	0.07	1.24	1.52
⁴⁾ F _{M/T} (%)	67	64	51	57
⁵⁾ A _H (Σwt%)	0.07	0.19	1.78	2.41

¹⁾S_{BET} : BET specific surface area, ²⁾V_T : Total pore volume, ³⁾V_M : HK micropore volume, ⁴⁾F_{M/T} : Fraction of micropore, ⁵⁾A_H : Amount of hydrogen adsorption

그림 73에서는 수소저장량을 나타낸다. 활성화 과정을 거치지 않고 바나듐을 함유하지 않은 ECF는 약간의 변화조차 나타나지 않는데, 이것은 기공이 존재하지 않는 구조이기 때문이다. ECF-V의 경우는 수소저장에 영향을 미치는 바나듐의 촉매를 함유하고 있고, 또한 ECF보다는 더 발달된 작은 기공 구조를 가지고 있기에 약간의 수소저장을 할 수 있다. 활성화 과정을 거치게 되면 수소저장량이 큰 폭으로 증가하게 된다. 그래서 AECF와 AECF-V는 각기 1.78과 2.41 wt%의 수소저장량을 가진다. AECF와 AECF-V사이에 수소저장량이 차이를 보이는 것은 촉매로서 사용된 바나듐의 영향과 더 발달된 기공 구조에 의거한다. 이 결과를 설명하기 위한 메커니즘을 그림 48에 제시하였다. 섬유 안의 바나듐은 spillover theory를 따르는 촉매로서 영향을 미치게 된다. 바나듐 금속에 의해 해리된 수소는 기공 속으로 저장되게 된다.

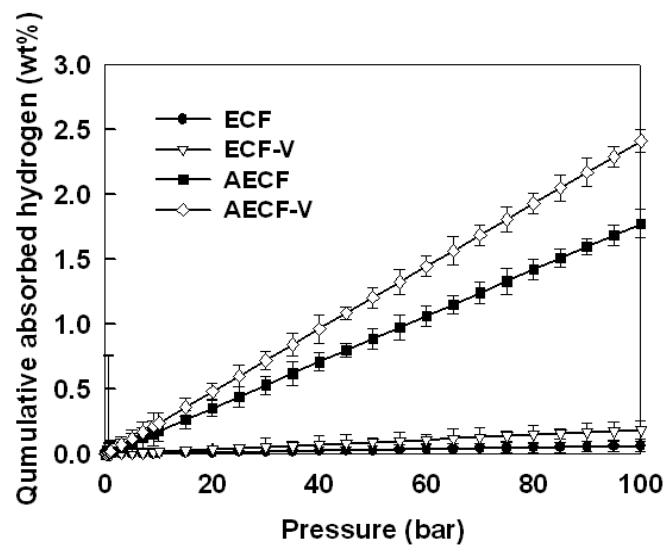


Fig. 73. The capacity of hydrogen storage of CNFs.

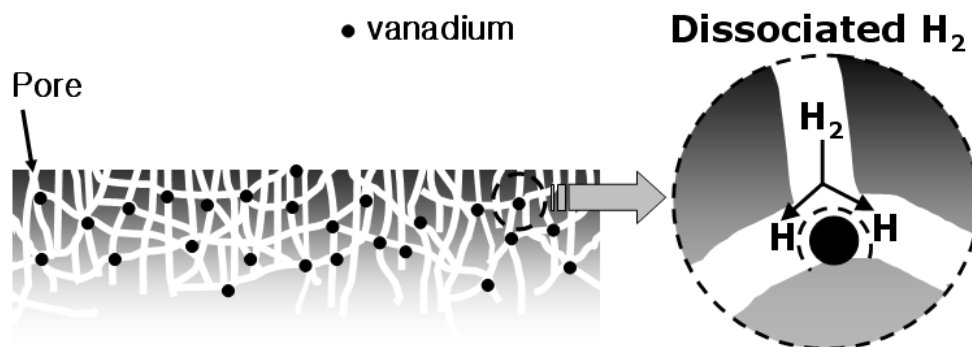


Fig. 74 The mechanism of hydrogen storage in this study.

제 4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1절 목표달성도

구분	연구개발 목표	연구결과	달성도 (%)
1년차	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 나노기공 제어 ◆ 단분산형 금속 도입 ◆ 고성능 수소 저장복합체 제조 ◆ 수소저장용량 2 wt% 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 비표면적 2000 m²/g ◆ 금속입자경 5 nm 이하 ◆ 수소저장량 2.0 wt% 이상 	100
2년차	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 선택적 관능기도입 ◆ 습/건식 표면처리 ◆ 수소저장용량 3 wt% 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 친수성/소수성 제어 성공 ◆ 산성-염기성 제어 성공 ◆ 수소저장량 3.0 wt% 이상 	100
3년차	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 수소저장 메커니즘 해석 ◆ 최적 복합체 구성 확립 ◆ 수소저장용량 4 wt% 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 수소저장 메커니즘 확인 ◆ 금속입자경 2 nm 이하 ◆ 수소저장량 4.0 wt% 이상 	100
2단계 (종합)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 수소 저장량 향상 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 유효수소저장: 4.0 wt% 	100

제 2절 관련분야에의 기여도

2.1. 기술적 응용잠재력

수소저장량 향상을 이루고자하는 작금의 실정에서, 다공성 탄소재료의 표면처리기술 및 수소흡착점 제어 기술은 아직 세계적으로 미개척분야로, 수소저장량의 극대화는 물론 탄소소재의 응용분야를 확대하는데 예도 크게 기여할 것으로 판단된다. 특히, 이러한 표면처리 기법은 표면처리 반응의 개시를 위한 개시제나 촉매 또는 에너지가 필요없는 경제적이고 안정한 표면처리방법으로 다양한 기능성을 소재의 표면에 부여할 수 있기 때문에 수소저장량 향상을 포함한 다양한 연구 결과가 기대됨. 또한 고상 표면 반응인 Doping 기술은 아직 전 세계적으로 미개척된 연구분야로, 수소저장 뿐만 아니라 supercapacitors 등의 성능한계를 극복시킬 가능성이 커서 일단 성공하면 전지산업에 새로운 개념을 정립시킬 것

이다. 또한 표면처리 기술은 탄소재료를 이용한 nanocomposites 개발 또한 촉진시킬 수 있음. 탄소나노재료를 이용한 nanocomposites 기술은 아직 불모지에 가깝지만 전 세계적으로 비공개 연구를 수행하고 있으며, 이 분야는 기존의 composites가 가지고 있는 기술의 한계를 극복할 수 있을 것으로 보여지며 이 분야의 발전도 대량생산과 함께 가까운 장래에 각광 받을 수 있을 것으로 기대된다.

한편, 전기방사에 의한 탄소나노섬유 및 다공성 탄소나노섬유는 가공성, 전기전도도, 기체 투과도가 우수하여 차세대 전지의 전극재료로도 뛰어난 성능을 발휘할 것으로 기대됨. 이 섬유에 활성화 표면처리를 통하여 세공을 도입하고 전기이중층 캐퍼시터 (Electrical double layer supercapacitors, EDLCs)의 전극을 제조할 수 있다.

2.2. 사업화로서의 활용가능성

다공성 나노재료가 경제, 산업에 미치는 효과는 아무리 강조해도 지나치지 않다. 다공성 재료의 대량합성 기술과 표면처리 기술의 성공은 수입 대체효과는 물론 우리나라의 취약부분인 신소재 재료에서 수출 효과 품목으로 성장 가능하다. 다공성 재료를 이용한 전극을 포함한 시장은 전량 수입에 의존하고 있는 실정으로 성공적인 다공성 재료의 개발은 유관 산업에 제2의 혁명을 가져올 수 있으며, 수소저장 매체로서의 응용은 2010년 개발 예정인 수소자동차에 응용될 수 있어 그 impact가 매우 크다고 할 수 있다. 한편, 전지의 전 세계 시장은 약 160억불 정도로 다공성 재료를 이용하여 축전 용량을 Li-ion 전지보다 높인다면 각종 이동통신용 전자제품의 개념을 바꿀 수 있다.

또한, 본 연구결과로 발생하는 모든 논문이나 특허 및 know-how 등은 원칙적으로 공개할 예정이다. 또한 참여하는 기업체 내지 관련 기업체와 공동으로 국내 및 국제특허를 출원할 것이다. 이러한 방법은 관련 기업체를 관련 분야에서 특허로부터 보호를 유발할 뿐만 아니라, 앞으로 상품화시 특허권을 발동하는데 유리하고 관련 기업체의 공동 연구를 유발시키는 효과가 있다. 탄소계 나노재료의 제조 및 표면처리 기술은 응용성이 강한 재료이기 때문에 기업과의 이러한 관계가 아주 중요하다.

2.3. 산업 · 공공분야 파급효과

가) 산업분야

- ◆ 수소저장능 향상을 위한 탄소계 나노재료의 개발 및 구조제어 기술.
(메조기공 탄소분자체, 다공성 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 및 흑연나노섬유 등)
- ◆ 표면처리 기술을 통한 신기능화 기술 개발. (전 세계적으로 미 개척된 분야임)
- ◆ 탄소나노물질 표면처리기술 및 나노금속입자 도입에 의한 다양한 응용분야로의

확산 적용.

- ◆ 고기능성 나노소재의 경쟁력 확보.
- ◆ 21C 신에너지 시대로의 전환에 따른 기술력 우위 선점.

나) 공공분야

- ◆ 에너지와 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 나노 신기술을 선도하고
- ◆ 청정에너지 기술의 기초 및 응용연구를 통한 기술선점 및 국제경쟁력 확보
- ◆ 청정에너지 개발 및 이용에 따른 사회적, 문화적 파급효과
- ◆ 21세기의 신에너지 사업의 선도적 위치 구축 및 사회 기술적 요구에 적극 대처
- ◆ 고품질·맞춤형 탄소나노재료 설계를 통한 제품의 고급화로 산업경쟁력의 향상

제 3절 연구성과

3.1. 논문 (국내 6건, 국외 28건) :

논문 제목			SCI 여부 (Y or N)	accepted (년.월.일)	published (년.월.일)	Vol. No (학술지명)	국명 발행기 관	Impact factor
국외	제 목	Preparation of Nanoporous Carbons from Graphite Nanofibers	Y	2006.06.25	2006.08.11	17, 1	UK	2.993
	저 자	Byung-Joo Kim, and oo-Jin Park				NANOTECHN OLOGY	IOP	
국외	제 목	A Study of Surface Modification on Adsorption Behaviors of Nanoporous Carbon	Y	2006.09	2006.12	119, 1	Switzerla nd	0.493
	저 자	Byeoung-Ku Kim, Young-Seak Lee, Seung-Kon Ryu, Byung-Joo Kim, Soo-Jin Park				SOLID STATE PHENOM	Trans Tech Publicatio ns	
국외	제 목	Effect of acid/base treatment to carbon blacks on preparation of carbon-supported platinum nanoclusters	Y	2006.09.16	2007.02	57, 9	USA	2.453
	저 자	Seok Kim, Soo-Jin Park				ELECTROCHIM ACTA	Elsevier	
국외	제 목	A study on pore-opening behaviors of graphite nanofibers by a chemical activation process	Y	2006.10.17	2007.02	306, 2	USA	2.023
	저 자	Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee, Soo-Jin Park				J COLLOID INTERF SCI	Elsevier	

국외	제목	A Gas Control by Metal Nanoclusters-supported Porous Carbon Nanofibers	Y	2006.09.14	2006.12	119, 1	Switzerland	0.493
	저자	Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee, Soo-Jin Park				SOLID STATE PHENOM	Trans Tech Publications	
국외	제목	Preparation and Characterization of Activated Carbon Nanofiber Webs Containing Multiwalled Carbon Nanotubes by Electrospinning	Y	2006.09.14	2006.12	119, 1	Switzerland	0.493
	저자	Soo-Jin Park, Se-Hyuk Im, John M. Rhee, Young-Seak Lee				SOLID STATE PHENOM	Trans Tech Publications	
국외	제목	A Study of Surface Modification on Adsorption Behaviors of Nanoporous Carbon	Y	2006.09.14	2006.12	119, 1	Switzerland	0.493
	저자	Byeoung-Ku Kim, Young-Seak Lee, Seung-Kon Ryu, Byung-Joo Kim, Soo-Jin Park				SOLID STATE PHENOM	Trans Tech Publications	
국외	제목	A simple method for the preparation of activated carbon fibers coated with graphite nanofibers	Y	2007.07.05	2007.11	315, 2	USA	2.233
	저자	Byung-Joo Kim, Soo-Jin Park				J COLLOID INTERF SCI	Elsevier	
국외	제목	Effects of carbonyl group formation on ammonia adsorption of porous carbon surfaces	Y	2007.02.19	2007.07	311, 1	USA	2.233
	저자	Byung-Joo Kim, Soo-Jin Park				J COLLOID INTERF SCI	Elsevier	
국외	제목	Influence of surface treatments on micropore structure and hydrogen adsorption behavior of nanoporous carbons	Y	2007.03.21	2007.07	311, 2	USA	2.233
	저자	Byung-Joo Kim, Soo-Jin Park				J COLLOID INTERF SCI	Elsevier	
국외	제목	Preparation of platinum-decorated porous graphite nanofibers, and their hydrogen storage capacity	Y	2007.10.12	2008.02	318, 2	USA	2.233
	저자	Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee, Soo-Jin Park				J COLLOID INTERF SCI	Elsevier	
국내	제목	Electrochemical Behaviors of Activated Carbons Prepared from Polymeric Precursor	N	2007.03.20	2007.06	8, 2	Korea	
	저자	Soo-Jin Park, Eun-Jung Lee, Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee				Carbon Science	한국탄소학회	

국내	제목	Patent Trends of Carbonaceous Materials for Hydrogen Storage: Quantitative Analysis	N	2007.08.21	2007.09	8, 3	Korea	
	저자	Soo-Jin Park, Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee				Carbon Letters	한국탄소학회	
국내	제목	Patent Trends of Carbonaceous Materials for Hydrogen Storage (II): Qualitative Analysis	N	2007.11.02	2007.12	8, 4	Korea	
	저자	Soo-Jin Park, Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee				Carbon Letters	한국탄소학회	
국외	제목	Influence of copper electroplating on high pressure hydrogen storage behaviors of activated carbon fibers	Y	2008.01.11	2008.03	33, 6	USA	2.725
	저자	Soo-Jin Park,, Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee, Min-Jun Cho				INT J HYDROGEN ENERG	Elsevier	
국외	제목	HCl removal behaviors of porous carbons in the presence of Ag/Ni bimetallic clusters	Y	2007.11.19	2008.04	29, 4	Korea	1.156
	저자	Byung-Joo Kim, Hoon Park, Soo-Jin Park				B KOREAN CHEM SOC	대한화학회	
국외	제목	Novel porous carbons synthesized from polymeric precursors for hydrogen storage	Y	2008.02.19	2008.05	33, 9	USA	2.725
	저자	Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee, Soo-Jin Park				INT J HYDROGEN ENERG	Elsevier	
국외	제목	A comparative study on properties of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) modified with acids and oxyfluorination	Y	2006.10.01	2007.01	128, 1	USA	1.185
	저자	Young Seak Lee, Shin Dong Kim, Ju Wan Kim				J FLUORINE CHEM	Elsvier	
국외	제목	The adsorption properties of surface modified activated carbon fibers for hydrogen storages	Y	2006.11.13	2007.03	120, 3/4	USA	2.365
	저자	Young Seak Lee, Young Ho Kim, Ji Sook Hon				CATAL TODAY	Elsvier	
국외	제목	Hydrogen adsorption characteristics of activated carbon	Y	2006.11.07	2007.03	120, 3/4	USA	2.365
	저자	Hangkyo Jin, Young Seak Lee, Ikpyo Hong				CATAL TODAY	Elsvier	
국내	제목	X-ray Photoelectron Spectroscopy study of Cobalt Supported Multi-walled Carbon Nanotubes Prepared by Different Precursors	N	2007.06.19	2008.02	8, 2	Korea	
	저자	이정민, 김주완, 임지선, 김태진, 김신동, 박수진				Carbon Science	한국탄소학회	

국외	제목	Preparation and characteristics of electrospun activated carbon materials having meso- and macropores	Y	2007.05.12	2007.10	314, 1	USA	2.233
	저자	임지선, 이영석, 박수진						
국외	제목	Syntheses and properties of fluorinated carbon materials	Y	2006.11.26	2007.04	128, 4	USA	1.515
	저자	이영석						
국외	제목	The study of controlling pore size on electrospun carbon nanofibers for hydrogen adsorption	Y	2007.10.22	2008.02	318, 1	USA	2.233
	저자	임지선, 박수진, 김태진, 김영호, 이영석						
국외	제목	Chemical Surface Treatment for Highly Improved Dispersibility of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Water	Y	2008.03.01	2008.03	29, 3	USA	0.914
	저자	김신동, 박수진, 이영석						
국외	제목	Nickel decoration on multi-walled carbon nanotubes using multi-step impregnation method	N	2008.01	2008.01	135, 1	Swiss	0.493
	저자	김신동, 박수진, 이영석						
국외	제목	Preparation and characterization of electrospun carbon nanofibers with Na ₂ CO ₃ /H ₃ PO ₄ activation	N	2008.01	2008.01	135, 1	Swiss	0.493
	저자	임지선, 박수진, 이영석						
국외	제목	The effect of embedded vanadium catalyst on activated electrospun CFs for hydrogen storage	Y	2008.02.19	2008.11.1	115, 3	USA	2.21
	저자	Ji Sun Im, Ohseob Kwon, Young Ho Kim, Soo-Jin Park, Young-Seak Lee						
국외	제목	Preparation and electrocatalytic activities of platinum nanoclusters deposited on modified multi-walled carbon nanotubes supports	Y	2008.02.26	2008.06.30	619, 1	USA	3.186
	저자	Seok Kim, Soo-Jin Park						

국외	제목	Preparation and characterization of Pt-supported porous graphite nanofibers	Y	2007.05.08	2008.10	8, 6	USA	1.291
	저자	Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee, Soo-Jin Park				Current Applied Physics	Elsvier	
국외	제목	A study on the hydrogen storage capacity of Ni-plated porous carbon nanofibers	Y	2008.05.07	2008.08	33, 15	USA	2.725
	저자	Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee, Soo-Jin Park				INT J HYDROGEN ENERG	Elsvier	
국외	제목	Antibacterial behavior of transition-metals-decorated activated carbon fibers	Y	2008.05.11	2008.09.01	325, 1	USA	2.233
	저자	Byung-Joo Kim, Soo-Jin Park				J COLLOID INTERF SCI	Elsvier	
국내	제목	Technology trends for varbon nanomaterials hydrogen storage by the patent analysis	N	2008.01	2008.01	19, 1	Korea	
	저자	박수진, 이영석, 강경석, 최미정, 김종욱				한국수소및신에너지학회논문집	한국수소및신에너지학회	
국내	제목	Carbon fibers (I): general understanding and manufacturing techniques of carbon fibers	N	2008.09	2008.09	9, 3	Korea	
	저자	서민강, 최경은, 민병각, 박수진				Carbon Lett.	한국탄소학회	

3.2. 국내외 학술대회 발표(174건) :

학술대회발표			학회명	초청	참가	장소 (년.월.일)	국명	비고
국외	제목	A Simple Method for Preparation of Herringbone-type Graphite Nanofibers-coated Activated Carbon Fibers	The Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering 2006	()	(O)	Kuala Lumpur Convention Cen	Malaysia	(포)
	발표자	Soo-Jin Park				2006.08.27		
국외	제목	Influence of Surface Treatments on Micropore Structures and Surface Properties of Nanoporous Carbons	The IUMRS International Conference in Asia 2006	()	(O)	Jeju	대한민국	(포)
	발표자	Byung-Joo Kim, and Soo-Jin Park				2006.09.10		
국외	제목	Electrochemical Behaviors of PtRu/CNTs Catalysts Prepared by Pulse Potential Plating Methods	The IUMRS International Conference in Asia 2006	()	(O)	Jeju	대한민국	(포)
	발표자	Yun-Hee Kwon, Seok Kim, Yong ju Jung, and Soo-Jin Park				2006.09.10		

국외	제목	Electrochemical Characteristics of Carbon-Supported Metal Alloy Nanoparticles Catalysts Prepared by Electrical Deposition Methods	The IUMRS International Conference in Asia 2006	()	(O)	Jeju	대한민국	(포)
	발표자	Seok Kim, Yongju Jung, Soo-Jin Park				2006.09.10		
국외	제목	Influences of Surface Treatments on Micropore Structures of Porous Carbons	The 2006 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology	()	(O)	Busan	대한민국	(포)
	발표자	Byung-Joo Kim, and Soo-Jin Park				2006.11.01		
국외	제목	Hydrogen Adsorption of Porous Graphite Nanofibers	The International Carbon Festival 2006	()	(O)	Jeonju	대한민국	(포)
	발표자	Byung-Joo Kim, and Soo-Jin Park				2006.11.29		
국외	제목	Hydrogen Adsorption of Porous Carbons from Polymeric Precursor	The International Carbon Festival 2006	()	(O)	Jeonju	대한민국	(포)
	발표자	Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee, and Soo-Jin Park				2006.11.29		
국외	제목	Hydrogen Storage Behaviors of Platinum/porous GNFs	The International Carbon Festival 2006	()	(O)	Jeonju	대한민국	(포)
	발표자	Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee, and Soo-Jin Park				2006.11.29		
국외	제목	Influence of CO2 plasma treatment on hydrogen storage of graphite nanofibers	The 9th Asian Hydrogen Energy Conference 2007	()	(O)	Tokyo	Japan	(포)
	발표자	Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee, and Soo-Jin Park				2007.02.05		
국외	제목	Effects of Platinum Nanoparticles on Hydrogen Storage Behaviors of Graphite Nanofibers	The 9th Asian Hydrogen Energy Conference 2007	()	(O)	Tokyo	Japan	(포)
	발표자	Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee, and Soo-Jin Park				2007.02.05		
국외	제목	Effects of Acid-Base Interactions on Gas Adsorption of Porous Carbons	The 8th International Symposium on Nanocomposites and Nanoporous Materials	()	(O)	Jeju	대한민국	(포)
	발표자	Byung-Joo Kim, and Soo-Jin Park				2007.02.22		
국외	제목	Influences of Platinum Clusters on Hydrogen Storage Behaviors of Porous Carbons	The 8th International Symposium on Nanocomposites and Nanoporous Materials	()	(O)	Jeju	대한민국	(포)
	발표자	Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee, and Soo-Jin Park				2007.02.22		

국외	제목	H ₂ Storage Behaviors of Nanostructured Carbons Containing Mesopores	The 8th International Symposium on Nanocomposites and Nanoporous Materials	()	(O)	Jeju	대한민국	(포)
	발표자	Byung-Joo Kim, Young-Seak Lee, and Soo-Jin Park				2007.02.22		
국외	제목	Role of Carbons as Electrical-Conducting Support Materials for Impregnation of Metallic Nanoclusters	The International Carbon Festival 2006	()	(O)	Jeonju	대한민국	(포)
	발표자	Seok Kim, and Soo-Jin Park				2006.11.29		
국외	제목	Influence of Surfactants on Electrical Preparation of Metallic Nanoclusters deposited on Graphite Nanofibers	The International Carbon Festival 2006	()	(O)	Jeonju	대한민국	(포)
	발표자	Seok Kim, and Soo-Jin Park				2006.11.29		
국외	제목	Preparation and Electrochemical Behaviors of Platinum Nanoclusters Catalysts deposited on Plasma-treated Carbon Nanotubes Supports	The 2006 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology	()	(O)	Busan	대한민국	(포)
	발표자	Seok Kim, Yongju Jung, Soo-Jin Park				2006-11-01		
국외	제목	Catalytic Activity of Electrically Deposited Metallic Nanoparticle Catalysts on Graphite Nanofibers	The 2006 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology	()	(O)	Busan	대한민국	(포)
	발표자	Seok Kim, Yongju Jung, Soo-Jin Park				2006.11.01		
국외	제목	Preparation of Multiwalled Carbon Nanotubes/PAN-based Carbon Nanofiber Webs by Electrospinning	CARBON2006	()	(O)	Aberdeen, UK	UK	(포)
	발표자	Se-Hyuk Im, Soo-Jin Park, and Kap-Seung Yang				2006.07.16		
국외	제목	Preparation and Characterization of Electrochemically Deposited Metallic Catalysts on Graphite Nanofibers	CARBON2006	()	(O)	Aberdeen, UK	UK	(포)
	발표자	Seok Kim, Soo-Jin Park, and Young-Seak Lee				2006.07.16		
국외	제목	Novel Mesoporous Carbons Synthesized from Polymeric Precursors for Hydrogen Storage	14th International Symposium on Intercalation Compounds	()	(O)	Seoul	Korea	(포)
	발표자	Byung-Joo KIM, Young-Seak LEE, Soo-Jin Park				Jun. 12~15, 2007		

국외	제목	Hydrogen Storage by Porous Carbon Nanofibers at High Pressures	14th International Symposium on Intercalation Compounds	()	(O)	Seoul	Korea	(☞)
	발표자	Yung-Joo KIM, Young-Seak LEE, Soo-Jin PARK				Jun. 12~15, 2007		
국외	제목	Preparation and Hydrogen Storage of Rare Earth Metal-decorated Graphite Nanofibers	2007 International Conference on Materials for Advanced Technologies	()	(O)	Singapore	Singapore	(☞)
	발표자	Byung-Joo KIM, Young-Seak LEE, Soo-Jin PARK				Jul. 1~6, 2007		
국외	제목	Transition Metal-plated Activated Carbons for Hydrogen Storage	2007 International Conference on Materials for Advanced Technologies	()	(O)	Singapore	Singapore	(☞)
	발표자	Byung-Joo KIM, Soo-Jin PARK				Jul. 1~6, 2007		
국외	제목	Hydrogen Adsorption Behaviors of Porous Graphite Nanofibers	International CARBON conference 2007	()	(O)	Seattle	USA	(☞)
	발표자	Byung-Joo KIM, Young-Seak LEE, Soo-Jin PARK				Jul. 15~20, 2007		
국외	제목	Preparation of Nano-structured Carbons for Hydrogen Storage	International CARBON conference 2007	()	(O)	Seattle	USA	(☞)
	발표자	Byung-Joo KIM, Young-Seak LEE, Soo-Jin PARK				Jul. 15~20, 2007		
국외	제목	Preparation and characterization of copper-loaded porous carbons containing mesopores for hydrogen storage	2007 NANO Forum on CNT-TCF&TFT	()	(O)	Jeonju	Korea	(☞)
	발표자	Byung-Joo KIM, Young-Seak LEE, Soo-Jin PARK				Oct. 31~Nov. 3, 2007		
국외	제목	Metal oxides-loaded porous carbons for carbon dioxide capture	9th International Symposium on Nanocomposites and Nanoporous Materials	()	(O)	Gyeongju	Korea	(☞)
	발표자	Byung-Joo KIM, Soo-Jin PARK				May 14-16, 2008		
국외	제목	Mechanical and electrical properties of graphites/CNFs/epoxy nanocomposites	9th International Symposium on Nanocomposites and Nanoporous Materials	()	(O)	Gyeongju	Korea	(☞)
	발표자	Byung-Joo KIM, Kyoung-Ho MIN, Soo-Jin PARK				May 14-16, 2008		
국외	제목	Effect of nickel content on electrical conductivity of nickel electroless-plated carbon fibers	9th International Symposium on Nanocomposites and Nanoporous Materials	()	(O)	Gyeongju	Korea	(☞)
	발표자	Woong Ki CHOI, Byung Joo KIM, Soo Jin PARK				May 14-16, 2008		

국외	제목	Effects of acid treatments of graphite flakes on super narrow pore development and hydrogen storage behaviors	3rd Annual Korea-USA Joint Symposium on Hydrogen & Fuel Cell Technologies	()	(O)	Seoul	Korea	(☞)
	발표자	Byung-Joo KIM, Young-Seak LEE, Soo-Jin PARK				June 11~13, 2008		
국외	제목	Influence of mixed acid ratio on hydrogen storage behaviors of graphites	International Carbon Conference (CARBON 2008)	()	(O)	Nagoya	Japan	(☞)
	발표자	Byung-Joo KIM, Young-Seak LEE, Soo-Jin PARK,				July 13 - 18, 2008		
국외	제목	Hydrogen storage behaviors of copper nanoparticles-loaded porous carbon beads	14th International Congress on Catalysis	()	(O)	Kyungju	Korea	(☞)
	발표자	Byung-Joo KIM, Young-Seak LEE, Soo-Jin PARK				July 20~22, 2008		
국외	제목	A study of surface treatments on hydrogen adsorption of multi-walled carbon nanotubes	14th International Congress on Catalysis	()	(O)	Gyeongju	Korea	(☞)
	발표자	Suel-I LEE, Byung-Joo KIM, Soo-Jin PARK				July 20~22, 2008		
국외	제목	Copper oxides-decorated porous carbons for carbon dioxide adsorption behaviors	3rd International Carbon Festival	()	(O)	Jeonju	Korea	(☞)
	발표자	Byung-Joo KIM and Soo-Jin PARK				Nov. 11~14, 2008		
국외	제목	Effect of nickel electroless plating on the electrical conductivity of carbon fibers	3rd International Carbon Festival	()	(O)	Jeonju	Korea	(☞)
	발표자	Woong-Ki Choi, Byung-Joo KIM, Soo-Jin PARK				Nov. 11~14, 2008		
국외	제목	Hydrogen Storage of Characteristics using Redox of M/Fe ₂ O ₃ (M=Rh, Ce, and Zr) mixed Oxides	16th World Hydrogen Energy Conference	()	(O)	Lyon	France	(☞)
	발표자	Young-Seak Lee, Jae Chun Ryu, Dong Hee Lee, Young Ho Kim, Chu Sik Park, Gab Jin Hwang, Jong Won Kim				2006. 6. 13		
국외	제목	The adsorption properties of fluorinated ACFs for hydrogen storage application	The Japan-Korea-China Joint Seminar on Fluorine Chemistry	()	(O)	Kyoto	Japan	(☞)
	발표자	Ju-Wan Kim, Ji Sun Lim, Shin Dong Kim, Young-Seak Lee				2007. 1. 25		
국외	제목	Methane adsorption of surface modified activated carbons	The 8th international symposium on Nanocomposites & Nanoporous Material	()	(O)	Jeju Haevichi resort	Korea	(☞)
	발표자	Seok Min Yun, Ju Wan Kim, Hangkyo Kim, Young Ho Kim, Young-Seak Lee				2007. 2. 22		

국외	제목	Preparation and Characterization of Cobalt Nanoparticle-Decoration Multi-Walled Carbon Nanotube	Carbon 2007	()	(O)	Seattle, Washington,	USA	(☞)
	발표자	Young-Seak Lee, Shin Dong Kim, Ju Wan Kim, Ji Sun Im				2007. 7. 15		
국외	제목	Characteristics of Hydrogen Adsorption on Chemical Activated Electrospun Carbon Nanofiber	Carbon 2007	()	(O)	Seattle, Washington,	USA	(☞)
	발표자	Young-Seak Lee, Ji Sun Im, Ju Wan Kim, Jeon Seok Jang, Ji Sook Hong, Jeong Kwon Suh				2007. 7. 15		
국외	제목	Methane Storage Using Chemically Activated Electrospun Carbon Fibers	Carbon 2008	()	(O)	Nagano	Japan	(☞)
	발표자	Min-il Kim, Ji-Sun Im, Young-Seak Lee				2008. 7. 13		
국외	제목	The Preparation and Characterization of Carbide-Derived Carbon Produced Using Metal Carbide for Hydrogen Storage	Carbon 2008	()	(O)	Nagano	Japan	(☞)
	발표자	Jeongmin Lee, Ji Sun Im, Young-seak Lee				2008. 7. 13		
국외	제목	Hydrogen Storage of Characteristics using Redox of M/Fe ₂ O ₃ (M=Rh, Ce, and Zr) mixed Oxides	16th World Hydrogen Energy Conference	()	(O)	Lyon	France	(☞)
	발표자	Young-Seak Lee, Jae Chun Ryu, Dong Hee Lee, Young Ho Kim, Chu Sik Park, Gab Jin Hwang, Jong Won Kim				2006. 6. 13		
국외	제목	The adsorption properties of fluorinated ACFs for hydrogen storage application	The Japan-Korea-China Joint Seminar on Fluorine Chemistry	()	(O)	Kyoto	Japan	(☞)
	발표자	Ju-Wan Kim, Ji Sun Lim, Shin Dong Kim, Young-Seak Lee				2007. 1. 25		
국외	제목	Characteristics of hydrogen adsorption on chemical activated electrospun carbon nanofibers	The 9th Asian Hydrogen Energy Conference	()	(O)	Tokyo	Japan	(☞)
	발표자	Ji-Sun Im, Ju-Wan Kim, Shin-Dong Kim,, Soo-Jin Park and Young-Seak Lee				2007. 2. 5.		

국외	제목	Chemical treatment of activated carbon fibers for improvement of hydrogen storage capacity	The 9th Asian Hydrogen Energy Conference	()	(O)	Tokyo	Japan	(☞)
	발표자	Ju-Wan kim, Ji-Sun Im, Seok-Min Yun, Shin-Dong Kim, Soo-Jin Park, Young-Seak Lee				2007. 2. 5.		
국외	제목	Hydrogen storage evaluation of cobalt nanoparticle-decorated multi-walled carbon nanotubes	The 9th Asian Hydrogen Energy Conference	()	(O)	Tokyo	Japan	(☞)
	발표자	Shin Dong Kim, Jeong Min Lee, Soo-Jin Park and Young-Seak Lee				2007. 2. 5.		
국외	제목	Surface characteristics and hydrogen storage of activated carbon fibers treated with oxyfluorination	The 9th Asian Hydrogen Energy Conference	()	(O)	Tokyo	Japan	(☞)
	발표자	Seok Min Yun, Ju Wan Kim, Ji Sun Im, Shin Dong Kim, Soo-Jin Park, Young Seak Lee				2007. 2. 5.		
국외	제목	Nickel decoration on multi-walled carbon nanotubes using multi-step impregnation method	The 8th international symposium on Nanocomposites & Nanoporous Material	()	(O)	Jeju Haevichi resort	Korea	(☞)
	발표자	Shin Dong Kim, Soo Jin Park, Young seak Lee				2007. 2. 22		
국외	제목	Preparation and characterization of chmically activated electrospun carbon nanofibers	The 8th international symposium on Nanocomposites & Nanoporous Material	()	(O)	Jeju Haevichi resort	Korea	(☞)
	발표자	Ji-sun Im, Shin Dong Kim, Soo-Jin Park, Young Seak Lee				2007. 2. 22		
국외	제목	preparation of electrospun carbon nanofiber webs with high mesoporosity by using silica	The 8th international symposium on Nanocomposites & Nanoporous Material	()	(O)	Jeju Haevichi resort	Korea	(☞)
	발표자	Ji-sun Im, Shin Dong Kim, Soo-Jin Park, Young Seak Lee				2007. 2. 22		
국외	제목	Methane adsorption of surface modified activated carbons	The 8th international symposium on Nanocomposites & Nanoporous Material	()	(O)	Jeju Haevichi resort	Korea	(☞)
	발표자	Seok Min Yun, Ju Wan Kim, Hangkyo Kim, Young Ho Kim, Young-Seak Lee				2007. 2. 22		

국외	제목	Nickel decoration on multi-walled carbon nanotubes using multi-step impregnation method	The 1st International Symposium on Advanced Magnetic Materials	()	(O)	Jeju	Korea	(☞)
	발표자	Shin Dong Kim, Ji-sun Im, Ju wan Kim, Soo-Jin Park, Young Seak Lee				2007. 5. 28.		
국외	제목	Preparation and Characterization of Cobalt Nanoparticle-Decorated Multi-Walled Carbon Nanotube	Carbon 2007	()	(O)	Seattle, Washington,	USA	(☞)
	발표자	Young-Seak Lee, Shin Dong Kim, Ju Wan Kim, Ji Sun Im				2007. 7. 15		
국외	제목	Characteristics of Hydrogen Adsorption on Chemical Activated Electrospun Carbon Nanofiber	Carbon 2007	()	(O)	Seattle, Washington,	USA	(☞)
	발표자	Young-Seak Lee, Ji Sun Im, Ju Wan Kim, Jeon Seok Jang, Ji Sook Hong, Jeong Kwon Suh				2007. 7. 15		
국외	제목	Chemical Treatment of activated Carbon Fibers for Improvement of Hydrogen Storage Capacity	Carbon 2007	()	(O)	Seattle, Washington,	USA	(☞)
	발표자	Young Seak Lee, Ju Wan Kim, Ji Sun Im, Soo Jin Park				2007. 7. 15		
국외	제목	Characteristics of Hydrogen Adsorption on Chemical Activated Electrospun Carbon Nanofiber	Carbon 2007	()	(O)	Seattle, Washington,	USA	(☞)
	발표자	Young Seak Lee, Ji Sun Im, Ju Wan Kim, Jeon Seok Jang, Ji Sook Hong, Jeong Kwon Suh				2007. 7. 15		
국외	제목	Characteristics of hydrogen adsorption on chemical activated electrospun carbon nanofibers	Carbon 2007	()	(O)	Seattle, Washington,	USA	(☞)
	발표자	Ji Sun Im, Soo-Jin Park, Young Seak Lee				2007. 7. 15		
국외	제목	Electrospun ACFs Prepared by Metal Embedding and chemical Activation for Hydrogen Adsorption	5th Japan-China-Korea Joint Symposium	()	(O)	Beppu	Japan	(☞)
	발표자	Ji Sun Im, Sang Jin Kim, Soo-Jin Park and Young-Seak Lee				2007. 11. 5.		

국외	제목	Nitrogen and hydrogen adsorption of fluorinated activation carbon fibers and comparison of the isotherm model	The 9th international symposium on Nanocomposites & Nanoporous Materials	()	(O)	Gyeongju	Korea	(포)
	발표자	Min Jung Jung, Ju Wan Kim, Ji Sun Im, Soo-Jin Park, Young-Seak				2008. 5. 14.		
국외	제목	The characteristics of activated carbon fibers derived from silica template	The 9th international symposium on Nanocomposites & Nanoporous Materials	()	(O)	Gyeongju	Korea	(포)
	발표자	Ji Sun Im, Soo-Jin Park, Young-Seak Lee				2008. 5. 14.		
국외	제목	The effect of pore size on hydrogen storage of electrospun carbon fibers	17th World Hydrogen Energy Conference	()	(O)	Brisbane	Australia	(포)
	발표자	Young-Seak Lee, Ji Sun Im, Sang Jin Kim, Soo-Jin Park				2008. 6. 15.		
국외	제목	Methane Storage Using Chemically Activated Electrospun Carbon Fibers	Carbon 2008	()	(O)	Nagano	Japan	(포)
	발표자	Min-il Kim, Ji-Sun Im, Young-Seak Lee				2008. 7. 13		
국외	제목	The Effect of Acid Treatment of AECFs on Hydrogen Storage	Carbon 2008	()	(O)	Nagano	Japan	(포)
	발표자	Ji Sun Im, Ohseob Kwon, Soo-Jin Park, Young-Seak Lee				2008. 7. 13		
국외	제목	The Preparation and Characterization of Carbide-Derived Carbon Produced Using Metal Carbide for Hydrogen Storage	Carbon 2008	()	(O)	Nagano	Japan	(포)
	발표자	Jeongmin Lee, Ji Sun Im, Young-seak Lee				2008. 7. 13		
국외	제목	Surface Modification of ACFs for Hydrogen Storage	Carbon 2008	()	(O)	Nagano	Japan	(포)
	발표자	Ohseob Kwon, Ji Sun Im, Soo-Jin Park, Young-Seak Lee				2008. 7. 13		
국내	제목	Titanium-decorated Carbon Nanofibres as a Potential High-capacity Hydrogen Storage Medium	2006년 추계 한국화학공학회	()	(O)	고려대	대한민국	(포)
	발표자	황은주, 김병주, 이영석, 박수진				2006.10.27		

국내	제목	Hydrogen Adsorption Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes by Fluorine Plasma Treatment	2006년 추계 한국화학공학회	()	(O)	고려대	대한민국	(포)
	발표자	이은정, 김병주, 이영석, 박수진				2006.10.27		
국내	제목	H ₂ Adsorption Behaviors of Porous Carbons Prepared from Ion-exchangeable Resin	2006년 추계 한국공업화학회	()	(O)	경희대	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 박수진				2006.10.11		
국내	제목	Platinum-decorated Graphite Nanofibers as a Potential High-capacity Storage Medium for Hydrogen	2006년 추계 한국공업화학회	()	(O)	경희대	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 박수진				2006.10.11		
국내	제목	Effects of Transition Metals on Hydrogen Storage of Metal-loaded Porous Carbon Fibers	2006년 추계 한국공업화학회	()	(O)	경희대	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 박수진				2006.10.11		
국내	제목	Influence of Oxygen Plasma Treatment on Hydrogen Storage of Activated Carbon Fibers	2006년 추계 한국공업화학회	()	(O)	경희대	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 박수진				2006.10.11		
국내	제목	Electroactivity Performance of Metal Catalysts Using Oxyfluorination-treated Carbon Nanotube Support	2006년 추계 한국공업화학회	()	(O)	경희대	대한민국	(포)
	발표자	김석, 박수진				2006.10.11		
국내	제목	Electroactivity Performance of Metal Catalysts Using Oxyfluorination-treated Carbon Nanotube Support	2006년 추계 한국공업화학회	()	(O)	경희대	대한민국	(포)
	발표자	김석, 박수진				2006.10.11		
국내	제목	Influence of Activation Temperature on Pore Development of Mesoporous Carbons	2006년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	전북대	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 박수진				2006.05.12		
국내	제목	Capacitive characteristics of mesoporous carbon nanofibers	2006년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	전북대	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 박수진				2006.05.12		

국내	제목	CO2 and NH3 adsorption behaviors of porous carbons prepared from ion-exchangeable resin	2006년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	전북대	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 박수진				2006.05.12		
국내	제목	Effect of nickel nano-clusters on noxious gas control of microporous carbons	2006년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	금오공대	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 박수진				2006.05.18		
국내	제목	Pt/carbon Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell by using Ordered Nanoporous Carbon Materials	2006년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	금오공대	대한민국	(포)
	발표자	조미화, 김석, 박수진				2006.05.18		
국내	제목	Electrochemical Properties of PtRu/CNTs Catalysts Prepared by Pulse Potential Plating Methods	2006년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	금오공대	대한민국	(포)
	발표자	권윤희, 김석, 박수진				2006.05.18		
국내	제목	Electrochemical Deposition of Pt/Ru Nanoparticles on GNFs Supports	2006년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	금오공대	대한민국	(포)
	발표자	조미화, 김석, 이영석, 박수진				2006.05.18		
국내	제목	Fabrication of PAN-based Carbon Nanofibers/Multiwalled Carbon Nanotubes Webs by Electrospinning for EDLCs	2006년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	금오공대	대한민국	(포)
	발표자	임세혁, 박수진				2006.05.18		
국내	제목	Influence of nanopore structures on hydrogen storage of porous carbons	2007년 춘계 한국수소 및 신에너지학회	()	(O)	팔레스 호텔	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 이영석, 박수진				2007.06.07		
국내	제목	Hydrogen storage behaviors of activated carbon fibers in the presence of copper nanoparticles	2007년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	전남대학교	대한민국	(포)
	발표자	조민준, 김병주, 이영석, 박수진				2007.05.17		
국내	제목	High pressure hydrogen storage of porous carbon nanofibers-supported nickel nanoparticles	2007년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	전남대학교	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 이영석, 박수진				2007.05.17		

국내	제목	Influences of micropore structure on hydrogen storage of porous carbons	2007년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	전남대학교	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 이영석, 박수진				2007.05.17		
국내	제목	Influences of copper electroplating on high pressure hydrogen storage behaviors of porous carbon fibers	2007년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	계명대학교	대한민국	(포)
	발표자	조민준, 김병주, 박수진				2007.05.11		
국내	제목	Hydrogen storage behaviors of K ⁺ -decorated expanded graphites	2007년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	계명대학교	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 박수진				2007.05.11		
국내	제목	High pressure hydrogen storage by platinum-loaded porous carbon nanofibers	2007년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	계명대학교	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 박수진				2007.05.11		
국내	제목	Influences of micropore structures on hydrogen gas storage behaviors of carbonaceous materials	2007년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	계명대학교	대한민국	(포)
	발표자	김병주, 박수진				2007.05.11		
국내	제목	An Experimental Study on Electrochemical Reduction Methods for Metal Nanoclusters Catalysts	한국고분자학회	()	(O)	제주 ICC	대한민국	(포)
	발표자	김석, 이재락, 박수진				2007.04.11		
국내	제목	Polymeric Surfactant Effects on the Preparation of Metal Nanoparticles Deposited on Carbon Substrates	한국고분자학회	()	(O)	제주 ICC	대한민국	(포)
	발표자	김석, 이재락, 박수진				2007.04.11		
국내	제목	Preparation and Characterization of Metal Nanoclusters Prepared by Electrochemical Deposition	한국공업화학회	()	(O)	계명대학교	대한민국	(포)
	발표자	김석, 박수진				2007.05.11		
국내	제목	Electroactivity of Catalyst Electrodes based on Metal Clusters and Multiwalled Nanotubes Composites	한국탄소학회	()	(O)	전남대학교	대한민국	(포)
	발표자	김석, 박수진				2007.05.17		

국내	제목	Conducting Polyaniline Support Effects on the Electrochemical Characteristics of Metal Nanoparticles	한국탄소학회	()	(O)	전남대학교	대한민국	(포)
	발표자	김석, 박수진				2007.05.17		
국내	제목	Polymeric Surfactant Effects on the Preparation of Metal Nanoparticles Deposited on Carbon Substrates	한국고분자학회	()	(O)	일산 킨텍스	대한민국	(포)
	발표자	김석, 이재락, 박수진				2007.10.11		
국내	제목	Preparation and characterization of platinum and ruthenium catalysts deposited on the fluorinated carbon supports	한국화학공학회	()	(O)	KAIST	대한민국	(포)
	발표자	손희진, 김석, 박수진				2007.10.26		
국내	제목	Electrocatalytic activity of carbon blacks-supported Pt alloys for direct methanol fuel cells	대한화학회	()	(O)	대구 엑스포	대한민국	(포)
	발표자	손희진, 김석, 박수진				2007.10.18		
국내	제목	Characterization and Preparation of Platinum and Ruthenium Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells	한국탄소학회	()	(O)	연세대학교	대한민국	(포)
	발표자	손희진, 김석, 이재락, 박수진				2007.11.23		
국내	제목	Characterization of Metallic Nanoclusters Deposited on Graphite Nanofibers by using Polymeric Surfactants	한국탄소학회	()	(O)	연세대학교	대한민국	(포)
	발표자	김석, 이재락, 박수진				2007.11.23		
국내	제목	Influence of nanopore structures on hydrogen storage of porous carbons	2007년 춘계 한국수소 및 신에너지학회	()	(O)	팔레스 호텔	Korea	(포)
	발표자	Byung-Joo KIM, Young-Seak LEE, Soo-Jin PARK				2007. 06. 07-08		
국내	제목	Effect of activation agents on hydrogen storage behaviors of porous carbons	2007년 추계 한국공업화학회	()	(O)	환경대	Korea	(포)
	발표자	Byung-Joo KIM, Young-Seak LEE, Soo-Jin PARK				2007. 11. 02~03		
국내	제목	Hydrogen storage behaviors of Pt-decorated carbon nanofibers prepared by electrospinning	2007년 추계 한국공업화학회	()	(O)	환경대	Korea	(포)
	발표자	Byung-Joo KIM, Soo-Jin PARK				2007. 11. 02~03		

국내	제목	Influence of nickel content on electric resistivity of nickel-plated carbon fibers	2007년 추계 한국공업화학회	()	(O)	한경대	Korea	(포)
	발표자	Woong-Ki CHOI, Byung-Joo KIM, Byung-Kak MIN, Soo-Jin PARK,				2007. 11. 02~03		
국내	제목	Hydrogen uptake behaviors on surface of Cu/porous carbon fibers	2007년 추계 한국수소 및 신에너지학회	()	(O)	예기(연)	Korea	(포)
	발표자	Min-Jun CHO, Byung-Joo KIM, Young-Seak LEE, Soo-Jin PARK				2007.11.09		
국내	제목	Development of hydrogen storage technologies by carbonaceous materials	2008년 춘계 분말야금학회	(O)	()	전북대	Korea	(I)
	발표자	Soo-Jin PARK, Byung-Joo KIM				2008. 04. 10-11		
국내	제목	Effects of copper oxide nanoparticles on carbon dioxide capture of porous carbon	2008년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	한양대	Korea	(포)
	발표자	Byung-Joo KIM, Soo-Jin PARK				2008. 05. 09~10		
국내	제목	A study of acid treatments on hydrogen adsorption behaviors of graphites	2008년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	한양대	Korea	(포)
	발표자	Byung-Joo KIM, Young-Seak Lee, Soo-Jin PARK				2008. 05. 09~10		
국내	제목	A study on impact behaviors of plasma-modified carbon fibers-reinforced composites	2008년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	충남대	Korea	(포)
	발표자	Byung-Joo KIM, Soo-Jin PARK				2008. 4. 10-11		
국내	제목	Influence of oxy-fluorination of carbon fibers on mechanical interfacial properties of carbon fibers-reinforced composites	2008년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	충남대	Korea	(포)
	발표자	Woong-Ki CHOI, Byung-Joo KIM, Soo-Jin PARK				2008. 4. 10-11		
국내	제목	Hydrogen storage behaviors of mechanically milled graphite nanoparticles	2008년 추계 한국공업화학회	()	(O)	컨벤션 센터	Korea	(포)
	발표자	Byung-Joo KIM, Soo-Jin PARK				2008. 11. 12-14		
국내	제목	Hydrogen storage behaviors of ultrasonic-assisted acid-treated graphite nanoplates	2008년 추계 한국공업화학회	()	(O)	컨벤션 센터	Korea	(포)
	발표자	Byung-Joo KIM, Soo-Jin PARK				2008. 11. 12-14		

국내	제목	Electric conductivity and mechanical properties of electrolytic Ni-plated carbon fibers/epoxy matrix composites	2008년 추계 한국공업화학회	()	(O)	컨벤션 센터	Korea	(포)
	발표자	Woong-Ki CHOI, Byung-Joo KIM, Hyung-II KIM, Soo-Jin PARK				2008. 11. 12-14		
국내	제목	Preparation and electrical conductivity of electroless Ni-plated glass fibers	2008년 추계 한국공업화학회	()	(O)	컨벤션 센터	Korea	(포)
	발표자	Woong-Ki CHOI, Byung-Joo KIM, Soo-Jin PARK				2008. 11. 12-14		
국내	제목	Preparation of highly electroconductive nanocomposites filled with conjugated EGs/CNTs	2008년 추계 한국공업화학회	()	(O)	컨벤션 센터	Korea	(포)
	발표자	Kyung-Ho MIN, Byung-Joo KIM, Byung-Gak MIN, Soo-Jin PARK				2008. 11. 12-14		
국내	제목	Effects of nylon content on thermal and mechanical properties of epoxy/nylon blending	2008년 추계 한국공업화학회	()	(O)	컨벤션 센터	Korea	(포)
	발표자	Ji-Eun Kim, Byung-Joo KIM, Byung-Gak MIN, Soo-Jin PARK				2008. 11. 12-14		
국내	제목	The adsorption properties of surface modified activated carbon fibers for hydrogen storages	2006년 춘계 한국화학공학	(O)	()	대구 호텔인터볼고	대한민국	(I)
	발표자	이영석				2006. 4. 21.		
국내	제목	Physical properties of fluorinated Cobalt-doped multi-walled carbon nanotubes	2006년 춘계 한국화학공학	()	(O)	대구 호텔인터볼고	대한민국	(포)
	발표자	김신동, 임지선, 김주완, 이영석				2006. 4. 21.		
국내	제목	Characteristics of Fluorinated Ni-doped Activated Carbon Fibers	2006년 춘계 한국화학공학	()	(O)	대구 호텔인터볼고	대한민국	(포)
	발표자	김주완, 김신동, 임지선, 이영석				2006. 4. 21.		
국내	제목	Properties of hydrogen storage on nickel and/or cobalt-doped multi-walled carbon nanotubes treated with fluorination	2006년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	전북대학교	대한민국	(포)
	발표자	김신동, 임지선, 김주완, 이영석				2006. 5. 12.		

국내	제목	The characteristics of electrospun carbon nanofibers with chemical activating agent,	2006년 추계 한국화학공학회	()	(O)	고려대학교 안양캠퍼스	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 김주완, 김신동, 장진석, 이영석						
국내	제목	Hydrogen storage capacities and pore textures of activated carbon fibers modified with fluorination	2006년 추계 한국화학공학회	()	(O)	고려대학교 안양캠퍼스	대한민국	(포)
	발표자	김주완, 임지선, 이영석						
국내	제목	불소화 처리된 활성탄소섬유의 저온 수소흡착	2006년 추계 한국수소 및 신에너지 학회	()	(O)	한국에너지기술연구원,	대한민국	(포)
	발표자	김주완, 임지선, 윤석민, 김신동, 이영석						
국내	제목	질산 처리된 활성탄의 메탄 흡착 특성	2006년 추계 한국공업화학회	()	(O)	경희대학교,	대한민국	(포)
	발표자	윤석민, 임지선, 김주완, 김신동, 이영석						
국내	제목	Surface modification of activated carbon fibers with oxyfluorination for hydrogen storage	2006년 추계 한국공업화학회	()	(O)	경희대학교	대한민국	(포)
	발표자	김주완, 임지선, 윤석민, 김신동, 이영석						
국내	제목	The surface characteristics of PAN-based electrospun carbon nanofibers with KOH activation,	2006년 추계 한국공업화학회	()	(O)	경희대학교	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 김주완, 윤석민, 김신동, 이영석						
국내	제목	Preparation and investigation of cobalt-decorated multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage	2006년 추계 한국탄소학회	()	(O)	전라북도청	대한민국	(포)
	발표자	김신동, 임지선, 김주완, 윤석민, 이영석						
국내	제목	Preparation and Characteristics of Na ₂ CO ₃ or H ₃ PO ₄ activated electrospun carbon fibers,	2007년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	계명대학교	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 이영석						
국내	제목	표면처리 된 활성탄의 표면 메탄흡착특성	2007년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	계명대학교	대한민국	(포)
	발표자	윤석민, 이영석						

국내	제목	표면개질 된 활성탄의 메탄흡장 특성	2007년 춘계 한국신·재생 에너지학회	()	(O)	제주 라마다호텔	대한민국	(포)
	발표자	윤석민, 김주완, 조원석, 김영호, 이영석				2007. 6. 21.		
국내	제목	Surface modification using oxifluorinatnion of multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage	2008년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	충남대학교	대한민국	(포)
	발표자	정민정, 장진석, 이영석				2008. 4. 10.		
국내	제목	Manufacture of meso porous carbon fibers by silica and acid treatment	2008년 추계 한국고분자학회	()	(O)	일산 킨텍스	대한민국	(포)
	발표자	임재원, 정민정, 이영석				2008. 10. 9.		
국내	제목	Carbon materials for hydrogen storage	2008년 추계 대한화학회	(O)	()	제주 ICC	대한민국	(I)
	발표자	이영석				2008. 10. 16.		
국내	제목	The adsorption properties of surface modified activated carbon fibers for hydrogen storages	2006년 춘계 한국화학공학	(O)	()	대구 호텔인터볼고	대한민국	(I)
	발표자	이영석				2006. 4. 21.		
국내	제목	Physical properties of fluorinated Cobalt-doped multi-walled carbon nanotubes	2006년 춘계 한국화학공학	()	(O)	대구 호텔인터볼고	대한민국	(포)
	발표자	김신동, 임지선, 김주완, 이영석				2006. 4. 21.		
국내	제목	Characteristics of Fluorinated Ni-doped Activated Carbon Fibers	2006년 춘계 한국화학공학	()	(O)	대구 호텔인터볼고	대한민국	(포)
	발표자	김주완, 김신동, 임지선, 이영석				2006. 4. 21.		
국내	제목	Properties of hydrogen storage on nickel and/or cobalt-doped multi-walled carbon nanotubes treated with fluourination	2006년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	전북대학교	대한민국	(포)
	발표자	김신동, 임지선, 김주완, 이영석				2006. 5. 12.		
국내	제목	The characteristics of electrospun carbon nanofibers with chemical activating agent,	2006년 추계 한국화학공학회	()	(O)	고려대학교 안양캠퍼스	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 김주완, 김신동, 장진석, 이영석				2006. 10. 27.		

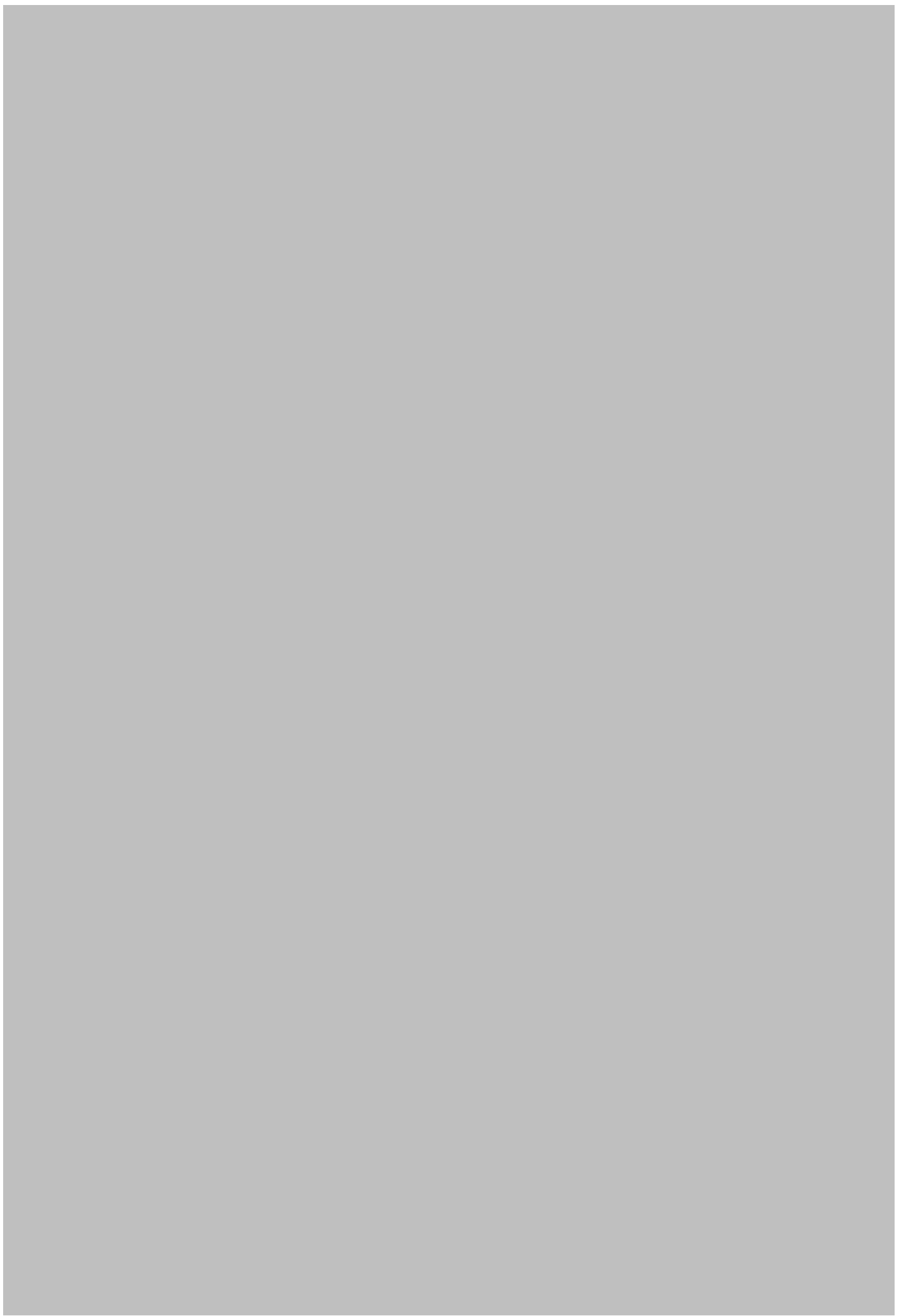
국내	제목	Hydrogen storage capacities and pore textures of activated carbon fibers modified with fluorination	2006년 추계 한국화학공학회	()	(O)	고려대학교 안양캠퍼스	대한민국	(포)
	발표자	김주완, 임지선, 이영석				2006. 10. 27.		
국내	제목	불소화 처리된 활성탄소섬유의 저온 수소흡착	2006년 추계 한국수소 및 신에너지 학회	()	(O)	한국에너지기술연구원,	대한민국	(포)
	발표자	김주완, 임지선, 윤석민, 김신동, 이영석				2005. 10. 20.		
국내	제목	화학적 처리에 의한 활성탄의 표면 및 천연가스 흡착 특성	2006년 추계 한국수소 및 신에너지 학회	()	(O)	한국에너지기술연구원,	대한민국	(포)
	발표자	윤석민, 김주완, 임지선, 김신동, 박수진, 이영석				2005. 10. 20.		
국내	제목	질산 처리된 활성탄의 메탄 흡착 특성	2006년 추계 한국공업화학회	()	(O)	경희대학교,	대한민국	(포)
	발표자	윤석민, 임지선, 김주완, 김신동, 이영석				2006. 11. 10.		
국내	제목	Surface modification of activated carbon fibers with oxyfluorination for hydrogen storage	2006년 추계 한국공업화학회	()	(O)	경희대학교	대한민국	(포)
	발표자	김주완, 임지선, 윤석민, 김신동, 이영석				2006. 11. 10.		
국내	제목	The surface characteristics of PAN-based electrospun carbon nanofibers with KOH activation,	2006년 추계 한국공업화학회	()	(O)	경희대학교	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 김주완, 윤석민, 김신동, 이영석				2006. 11. 10.		
국내	제목	Low temperature hydrogen adsorption properties of fluorinated activated carbon fibers	2006년 추계 한국탄소학회	()	(O)	전라북도청	대한민국	(포)
	발표자	김주완, 임지선, 윤석민, 김신동, 박수진, 이영석				2006. 11. 29.		
국내	제목	Preparation and investigation of cobalt-decorated multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage	2006년 추계 한국탄소학회	()	(O)	전라북도청	대한민국	(포)
	발표자	김신동, 임지선, 김주완, 윤석민, 이영석				2006. 11. 29.		

국내	제목	The preparation and characteristics of electrospun-carbon fibers with uniform small mesopores	2006년 추계 한국탄소학회	()	(O)	전라북도청	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 김주완, 장진석, 김신동, 박수진, 이영석				2006. 11. 29.		
국내	제목	Surface characteristics and natural gas adsorption of activated carbon modified by acid treatment	2006년 추계 한국탄소학회	()	(O)	전라북도청	대한민국	(포)
	발표자	윤석민, 김주완, 임지선, 김신동, 박수진, 이영석				2006. 11. 29.		
국내	제목	Preparation and Characteristics of Na ₂ CO ₃ or H ₃ PO ₄ activated electrospun carbon fibers,	2007년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	계명대학교	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 이영석				2007. 5. 11.		
국내	제목	표면처리 된 활성탄의 표면 메탄흡착특성	2007년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	계명대학교	대한민국	(포)
	발표자	윤석민, 이영석				2007. 5. 11.		
국내	제목	Hydrogen adsorption properties of activated carbon fibers modified with fluorination and a comparison of isotherm models	2007년 춘계 한국공업화학회	()	(O)	계명대학교	대한민국	(포)
	발표자	김주완, 이영석, 박수진				2007. 5. 11.		
국내	제목	Surface modification of activated carbon fibers by fluorine gas	2007년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	전남대학교	대한민국	(포)
	발표자	김주완, 박수진, 이영석				2007. 5. 17.		
국내	제목	The evolution of hydrogen storage by electrospun carbon fibers involving transition metal	2007년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	전남대학교	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 박수진, 장진석, 이영석				2007. 5. 17.		
국내	제목	The hydrogen adsorption characteristics of chemically activated electrospun carbon fibers involving transition metals	2007년 춘계 한국수소 및 신에너지학회	()	(O)	서울 팔레스 호텔	대한민국	(포)
	발표자	이정민, 박수진, 이영석				2007. 6. 7.		
국내	제목	Oxyfluorination of multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage	2007년 춘계 한국수소 및 신에너지학회	()	(O)	서울 팔레스 호텔	대한민국	(포)
	발표자	정민정, P.Venkateswaran, 박수진, 이영석				2007. 6. 7.		

국내	제목	열기성 표면처리 된 활성탄의 메탄가스 흡착 특성	2007년 춘계 한국수소 및 신에너지학회	()	(O)	서울 팔레스 호텔	대한민국	(포)
	발표자	윤석민, 박수진, 장진석, 이영석				2007. 6. 7.		
국내	제목	표면개질 된 활성탄의 메탄흡장 특성	2007년 춘계 한국신·재생 에너지학회	()	(O)	제주 라마다호텔	대한민국	(포)
	발표자	윤석민, 김주완, 조원석, 김영호, 이영석				2007. 6. 21.		
국내	제목	수소흡장용 산화철함유 및 화학활성화 된 전기방사 탄소나노섬유	2007년 춘계 한국수소 및 신에너지학회	()	(O)	제주 라마다호텔	대한민국	(포)
	발표자	이정민, 임지선, 박수진, 이영석				2007. 6. 21.		
국내	제목	전이금속 함유 전기방사 된 탄소섬유 웹의 수소흡장	2007년 춘계 한국신·재생 에너지학회	()	(O)	제주 라마다호텔	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 김주완, 박수진, 김영호, 이영석				2007. 6. 21.		
국내	제목	Preparation of Ni nanoparticles on activated carbon fibers by electroless plating for hydrogen sorption	2007년 추계 한국공업화학회	()	(O)	환경대학교	대한민국	(포)
	발표자	이정민, P. Venkateswaran, 권오섭, 박수진, 이영석				2007. 11. 2.		
국내	제목	The preparation and characterization of the cobalt supported multi-walled carbon nanotubes with different cobalt precursors	2007년 추계 한국공업화학회	()	(O)	환경대학교	대한민국	(포)
	발표자	이정민, 김주완, 박수진, 이영석				2007. 11. 2.		
국내	제목	Electrospun ACFs prepared by metal embedding and chemical activation for electrode of EDLC	2007년 추계 한국공업화학회	()	(O)	환경대학교	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 김상진, 박수진, 이영석				2007. 11. 2.		
국내	제목	The improved pore structural properties of electrospun carbon fibers based hydrogen storage composites	2007년도 추계 한국탄소학회	()	(O)	연세대학교	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 김상진, 박수진, 이영석				2007. 11. 22.		
국내	제목	Surface chemistry of modified MWCNT by oxyfluorination	2007년도 추계 한국탄소학회	()	(O)	연세대학교	대한민국	(포)
	발표자	윤석민, 김주완, 박수진, 이영석				2007. 11. 22.		

국내	제목	Preparation and characteristics of vanadium embedded electrospun ACFs for electric double layer capacitor	2008년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	충남대학교	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 우상욱, 박수진, 정민정, 이영석						
국내	제목	Surface modification using oxifluorination of multi-walled carbon nanotubes for hydrogen storage	2008년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	충남대학교	대한민국	(포)
	발표자	정민정, 장진석, 이영석						
국내	제목	Surface chemical and textural properties of cobalt supported MWCNTs	2008년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	충남대학교	대한민국	(포)
	발표자	김상진, 이정민, 박수진, 이영석						
국내	제목	Characterization of KOH activated electrospun carbon fibers containing iron oxide for a hydrogen storage	2008년 춘계 한국탄소학회	()	(O)	충남대학교	대한민국	(포)
	발표자	임재원, 임지선, 박수진, 이영석						
국내	제목	MgO를 이용한 수소저장용 다공성 탄소나노섬유의 제조와 그의 특성 평가	2008년 춘계 한국수소 및 신에너지 학회	()	(O)	성균관대학교	대한민국	(포)
	발표자	정민정, 임지선, 박수진, 이영석						
국내	제목	화학활성화법으로 제조된 전기방사 활성탄소 나노섬유의 수소 흡착거동	2008년 춘계 한국수소 및 신에너지 학회	()	(O)	성균관대학교	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 정민정, 박수진, 이영석						
국내	제목	Manufacture of meso porous carbon fibers by silica and acid treatment	2008년 추계 한국고분자학회	()	(O)	일산 킨텍스	대한민국	(포)
	발표자	임재원, 정민정, 이영석						
국내	제목	Carbon materials for hydrogen storage	2008년 추계 대한화학회	(O)	()	제주 ICC	대한민국	(I)
	발표자	이영석						
국내	제목	The pore Controlling for Methane Adsorption Based on Electrospun CFs	2008년 추계 공업화학회	()	(O)	제주 ICC	대한민국	(포)
	발표자	김민일, 박수진, 이영석,						
국내	제목	화학적 활성화 처리된 Pt 도핑 처리 탄소나노섬유의 제조 및 수소 저장 특성	2008 추계 한국수소 및 신에너지 학회	()	(O)	한국에너지기술연구원	대한민국	(포)
	발표자	임지선, 박수진, 이영석						





제 5장 연구개발결과의 활용계획

▶ 당해연도 활용계획

산업화 수준의 수소저장용량을 확보할 경우 국내 유력 자동차 회사인 현대자동차, 기아자동차, 삼성자동차, 대우자동차 등과 빠른 협동연구체계를 구축하고 탄소전문 기업에의 기술이전을 통해 수소자동차의 상용화를 적극적으로 유도할 계획임.

▶ 활용방법

- 자동차용 수소저장탱크 충전물 실증
- 대용량 수소저장 실험 실증
- 자동차 회사와 협력하여 수소저장용 충전물이 충전된 수소 연료통 제작

▶ 차년도이후 활용계획

현대, 삼성, 기아 등의 자동차 회사들과 적극적 기술교류를 통한 수소저장용 탄소재료 상용화에 힘씀.

▶ 기대효과

수소저장량 향상을 이루고자하는 작금의 실정에서, 다공성 탄소재료의 표면처리기술 및 수소흡착점 제어 기술은 아직 세계적으로 미개척분야로, 수소저장량의 극대화는 물론 탄소소재의 응용분야를 확대하는데 예도 크게 기여할 것으로 판단됨. 특히, 이러한 표면처리 기법은 표면처리 반응의 개시를 위한 개시제나 촉매 또는 에너지가 필요없는 경제적이고 안정한 표면처리방법으로 다양한 기능성을 소재의 표면에 부여할 수 있기 때문에 수소저장량 향상을 포함한 다양한 연구 결과가 기대됨. 또한 고상 표면 반응인 Doping 기술은 아직 전 세계적으로 미개척된 연구분야로, 수소저장 뿐만 아니라 supercapacitors 등의 성능한계를 극복시킬 가능성이 커서 일단 성공하면 전지산업에 새로운 개념을 정립시킬 것임. 또한 표면처리 기술은 탄소재료를 이용한 nanocomposites 개발 또한 촉진시킬 수 있음. 탄소나노재료를 이용한 nanocomposites 기술은 아직 불모지에 가깝지만 전 세계적으로 비공개 연구를 수행하고 있으며, 이 분야는 기존의 composites가 가지고 있는 기술의 한계를 극복할 수 있을 것으로 보여지며 이 분야의 발전도 대량생산과 함께 가까운 장래에 각광 받을 수 있을 것으로 기대됨. 한편, 전기방사에 의한 탄소나노섬유 및 다공성 탄소나노섬유는 가공성, 전기전도도, 기계투과도가 우수하여 차세대 전지의 전극재료로도 뛰어난 성능을 발휘할 것으로 기대됨. 이 섬유에 활성화 표면처리를 통하여 세공을 도입하고 전기이중층 캐퍼시터의 전극을 제조할 수 있음.

제 6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

- 탄소재료를 수소저장체로 사용하려는 시도는 1970년대 흑연에 알칼리 금속을 도핑하면 수소저장량이 현저하게 증가한다는 사실이 확인되면서 부터임. 그러나 수소 저장합금에 비해 저장량이 매우 작았기 때문에 그 후로 많은 연구가 진행되지 못함.
- 탄소계 나노재료, 특히 나노튜브의 수소저장은 1997년 미국 IBM Bethuen등에 의해 처음 시도.
- Dillon 등은 다발 형태의 단일벽 나노튜브에서 수소저장능력은 5~10wt% 범위일 것으로 예측하였음. 4.2 wt%의 유사한 수소저장용량이 최근에 300K, 10 MPa에서 단일벽 나노튜브에 저장된다고 보고. 이 연구에 사용한 단일벽 나노튜브는 튜브의 평균 직경이 약 1.85 nm로 전형적인 단일벽 나노튜브보다 큰 직경의 영향으로 높은 수소저장능력을 보인다고 주장.
- Ye 등은 고순도의 절단된 단일벽 나노튜브에 수소를 저장하는 실험을 통하여 80K, 7MPa에서 8.25 wt%의 수소를 저장을 보고하였으나, 연구자들 간의 의견이 명확하지 않음.
- 최근에 Chen 등은 대기압과 약간 상승한 온도에서 알칼리 금속이 도핑된 그래파이트 섬유에 다량의 수소가 저장된다고 발표.
- 현재 탄소나노튜브의 수소 저장능을 향상을 위한 방안으로 제시되고 있는 제안은 알칼리금속의 도핑 등의 연구가 활발히 진행.
- 그러나, 표면처리기술가 탄소 나노재료의 수소저장에 미치는 영향에 대한 연구는 미비한 실정.
- 나노재료의 수소저장 기술의 국제적 표준이 정립되지 않아 재현성이 부족함.
- 이상의 결과에서 보고된 탄소재료의 평균 수소저장용량은 재료에 따라 67.55 wt% 까지 저장량을 보인다고 하지만 측정방법에 대한 국제기준 미비로 각 연구 그룹 간에 신뢰성이 확보되지 않음. 현재까지 신뢰할 수 있는 기술선진국의 수준은 2~3 wt% 정도로 판단됨.

제 7 장 참고문헌

1. Dillon, C. Jones, K. M. Bwkkedahl, T. A. Kiang, C. H. Bethune, D. S. Heben, M. J. *Nature* **1997**, 386, 377.
2. Liu, C. Fan, Y. Y. Liu, M. Cong, H. T. Cheng, H. M. Dresselhaus, M. S. *Science* **1999**, 286, 377.
3. Yim, Y. E. Mays, T. McEnamey, B. *Langmuir* **2000**, 16, 10521.
4. Liu, C. Fan, Y. Y. Liu, M. Cong, H. T. Cheng, H. M. Dresselhaus, M. S. *Science* **1999**, 286, 1127.
5. Yang, R. T. *Carbon* **2000**, 38, 623.
6. Serio, M. D. Tesser, R. Pengmei, L. Santacesaria, E. *Energy Fuels* **2008**, 22, 207.
7. Papavasileiou, V. Petrides, D. J. *Biotechnol.* **2008**, 136, S517.
8. Nelson, J. *Science* **2001**, 293, 1059.
9. He, J. A. Mosurkal, R. Samuelson, L. A. Li, L. Kumar, J. *Langmuir* **2003**, 19, 2169.
10. Wasaka, S.; Itonaga, M. Sakawaki, K.; Inokuchi, K.; Mochizuki, M. Clark, K.; Oda, H.; Suzuki, T. *Energy Fuels* **2003**, 17, 412.
11. Huang, H. Wang, K. Wang, S. Klein, M. T. Calkins, W. H. *Energy Fuels* **1996**, 10, 641.
12. Zhan, Z. Barnett, S. A. *Science* **2005**, 308, 844.
13. Demirdöven, N. Deutch, J. *Science* **2004**, 305, 974.
14. Kim, S. Park, S. J. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 4085.
15. Stamenkovic, V. R. Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G.; Ross, P. N. Lucas, C. A. Markovic, N. M. *Science* **2007**, 315, 493.
16. Bosch, C. Wild, W. J. *Ind. & Eng. Chem.* **1915**, 7, 83.
17. Esswein, A. J. Nocera, D. G. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4022.
18. Shah, N. Panjala, D. Huffman, G. P. *Energy Fuels* **2001**, 15, 1528.
19. Lueking, A. D. Pan, L. Narayanan, D. L. Clifford, C. E. B. J. *Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12710.
20. Kim, B. J. Lee, Y. S. Park, S. J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 4112.
21. Kim, B. J. Lee, Y. S. Park, S. J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 2254.
22. Park, S. J. Kim, B. J. Lee, Y. S. Cho, M. S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 1706.
23. Fischer, A. E. Pettigrew, K. A. Rolison, D. R. Stroud, R. M. Long, J. W. *Nano Lett.* **2007**, 7, 281.

24. Paek, S. M.; Yoo, E. J.; Honma, I. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 72.
25. Wang, Y.; Huang, Y.; Song, Y.; Zhang, X.; Ma, Y.; Liang, J.; Chen, Y. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 220.
26. Yang, Y. X.; Bourgeois, L.; Zhao, C.; Zhao, D.; Chaffee, A.; Webley, P.A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *119*, 39.
27. Dong, J. Wang, X. Xu, H. Zhao, Q. Li, J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 4998.
28. Santos, S. F. Huot, J. *J. Alloy. Compd.* **2009**, *472*, 247.
29. Soloveichik, G. L. Andrus, M. Gao, Y. Zhao, J. C. Kniajanski, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 2144.
30. Singer, J. P. Mayergoyz, A. Portet, C. Schneider, E. Gogotsi, Y. Fischer, J. E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116*, 469.
31. Pentimalli, M. Padella, F. Pilloni, L. Imperi, E. Matricardi, P. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, *34*, 4592.
32. Armandi, M. Bonelli, B. Bottero, I. Areán, C. O.; Garrone. E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *103*, 150.
33. Zacharia, R. Kim, K. Y. Fazle Kibria, A. K. M. Nahm, K. S. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*, 369.
34. Yoo, E.; Gao, L.; Komatsu, T.; Yagai, N.; Arai, K.; Yamazaki, T.; Matsuishi, K.; Matsumoto, T.; Nakamura, J. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 18903.
35. Brunauer, S. Emmett, P. H. Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
36. Lippens, B. C. Boer, J. H. *J. Catal.* **1965**, *4*, 319.
37. Im, J. S. Park, S. J. Kim, T. J. Kim, Y. H. Lee, Y. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 42.
38. Li, Y. Yang, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8136.

주 의

1. 이 보고서는 교육과학기술부에서 시행한 원천기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 교육과학기술부에서 시행한 원천기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.