

고체수소저장용 나노튜브 소재의 분자동역학 해석 기반 성능 평가

박진우* · 박형범*†

Evaluation of Hydrogen Storage Performance of Nanotube Materials Using Molecular Dynamics

Jinwoo Park*, Hyungbum Park*†

ABSTRACT: Solid-state hydrogen storage is gaining prominence as a crucial subject in advancing the hydrogen-based economy and innovating energy storage technology. This storage method shows superior characteristics in terms of safety, storage, and operational efficiency compared to existing methods such as compression and liquefied hydrogen storage. In this study, we aim to evaluate the solid hydrogen storage performance on the nanotube surface by various structural design factors. This is accomplished through molecular dynamics simulations (MD) with the aim of uncovering the underlying ism. The simulation incorporates diverse carbon nanotubes (CNTs) – encompassing various diameters, multi-walled structures (MWNT), single-walled structures (SWNT), and boron-nitrogen nanotubes (BNNT). Analyzing the storage and effective release of hydrogen under different conditions via the radial density function (RDF) revealed that a reduction in radius and the implementation of a double-wall configuration contribute to heightened solid hydrogen storage. While the hydrogen storage capacity of boron-nitrogen nanotubes falls short of that of carbon nanotubes, they notably surpass carbon nanotubes in terms of effective hydrogen storage capacity.

초 록: 고체수소저장은 수소 기반 경제 발전과 에너지 저장 기술 혁신의 핵심 주제로 부각되고 있다. 이러한 저장 방식은 압축 및 액화수소 저장 등 기존 방식에 비해 안전성과 저장 및 운용 효율성 측면에서 우수한 특성을 보여주고 있다. 본 연구에서는 다양한 구조적 설계 요소 별로 나노튜브 표면에서의 고체수소저장 성능을 평가하고자 한다. 본 연구는 나노튜브의 저장 메커니즘을 밝히고자 분자 역학 시뮬레이션(MD)을 도입하여 수행되었다. 본 연구의 시뮬레이션에는 다양한 직경, 다중벽 구조(MWNT), 단일벽 구조(SWNT)의 탄소나노튜브(CNT) 및 붕소-질소 나노튜브(BNNT)가 도입되어 진행되었다. 방사형 밀도 함수(RDF)를 통해 다양한 조건에서 수소의 저장 및 효과적인 방출을 분석한 결과, 반경 감소와 이중벽 구조가 고체 수소 저장을 높이는 데 기여하는 것으로 나타났다. 또한, 붕소-질소 나노튜브의 수소 저장 용량은 탄소 나노튜브에 비해 낮게 측정되었지만, 유효 수소 저장 측면에서는 탄소 나노튜브를 훨씬 능가하는 것으로 나타났다.

Key Words: 분자동역학(Molecular dynamics simulations), 고체수소저장(Solid-state hydrogen storage), 나노튜브(Nanotubes)

1. 서 론

현재 환경보호를 위한 친환경 에너지 사용의 문제가 대두됨에 따라 전 세계적으로 지속가능한 친환경 에너지 개

발을 위해 노력하고 있다[1,2]. 그 중 효율적인 에너지 자원인 수소는 자원이 풍부하고 환경에 미치는 영향이 기존 화석연료의 비해 현저히 적어 전 세계적인 관심을 받고 있다[3,4].

Received 9 September 2023, received in revised form 16 December 2023, accepted 8 February 2024

*Dept. of Mechanical Eng., Incheon Nat'l Univ.

†Corresponding author (E-mail: gamamle@inu.ac.kr)

수소는 다른 에너지원과는 달리 다음과 같은 특징을 지닌다. 첫째로, 수소는 사용시 이산화탄소와 질소화합물을 배출하지 않기에 친환경적인 에너지원이다. 둘째로, 수소는 재생 가능하다. 수소는 화학반응을 통해 전기나 열을 발생시키고 전기분해에 의해 수소와 산소로 변환될 수 있는 물을 생성한다. 마지막으로, 수소는 기존의 화석연료와 천연가스의 비해 에너지 밀도가 월등히 높다[5].

현재, 수소를 에너지원으로써 사용하기 위해, 주로 액체 및 기체 상태로 저장되어 운반되어지고 있다. 그러나 현재 대부분의 방식을 차지하는 액체, 기체 상의 저장방식에는 다음과 같은 문제점이 존재한다. 기존액화 상태의 수소저장방법은 극저온의 환경이 필요하다. 이는 높은 저장비용을 수반하며, 액화상태의 수소저장 용기의 운송 중 단열문제로 인해 비용 증가로 이어진다. 또한 액체와 기체 수소 모두 인화성 물질로써 운송 중 폭발의 위험성 또한 존재한다. 따라서 효율적이고 안정적인 에너지원으로써 사용가능한 수소를 저장하는 방식이 요구됨에 따라 최근 고체 상으로 수소를 저장할 수 있는 재료에 대한 연구가 진행되고 있다 [6,7].

고체 수소저장 방식은 수소와 친화력을 가진 물질을 통해 물리/화학 흡착 방식을 통해 저장하며, 필요에 따라 탈부착을 통해 에너지를 저장하고 사용할 수 있다. 고체수소 저장 방식은 액체수소에 비해 더 높은 부피 밀도를 가질 뿐만 아니라 흡착으로 인한 높은 안정성을 갖는다. 하지만 현재 일부 고체 수소저장 연구는 극저온, 고압에서 진행되고 있으며, 금속을 활용한 저장의 경우 높은 중량으로 인한 운송의 비효율성의 문제가 존재한다. 또한 저장 수명과 탈부착 반복에 따른 성능을 개선하기 위한 연구 및 개발의 필요로, 기존의 액화수소 저장방식을 대체하기까지 많은 연구 및 개발이 시행되어야 한다. 그러나, 위와 같은 문제들이 해결된다면, 기존의 전기에너지보다 더 빠른 충전속도와 높은 에너지효율을 상온, 상압의 조건에서도 안전하게 활용할 수 있게 됨으로 가치가 있다.

현재 미국에너지부(DOE)에서 제안한 고체수소 저장량 6.5 wt%, 63 kg/m³를 기준 목표로 하여 유기금속[8,9], 그래핀[10,11], 풀러렌[12-14], 알칼리 금속[15-17], 탄소나노튜브[18,19] 등 다양한 재료들을 도입함으로써 연구가 수행되어 오고 있다. 그 중 나노튜브를 활용한 복합재의 경우, 낮은 질량 밀도 대비 넓은 표면적, 높은 강도에 따른 높은 수명[42,43], 높은 전기, 열 저항성 등의 이점과 구조, 지름의 크기, 금속도핑, 다중 벽 도입 등 폭넓은 설계 변수를 갖는다는 장점으로 고체수소 저장을 위한 연구 및 개발이 활발히 진행되어 오고 있다[18-30].

이와 같은 미시구조 상에서의 설계 변수에 따른 영향을 평가하고, 설계에 반영하기 위해, 최근 분자동역학 해석을 활용하여 나노튜브 기반의 복합재의 수소 저장 거동을 규

명하고 성능을 평가하는 연구가 활발하게 진행되고 있다 [22,24,27]. 나노튜브를 활용한 고체수소저장 연구 결과에서, 고체수소를 저장가능한 영역은 크게 세 가지로 나뉜다. 1) 나노튜브 표면을 통한 저장: 나노튜브 표면과 수소의 전기적 인력을 통해 물리 흡착의 방식으로 저장하는 방식이며 세 가지 영역 중 가장 큰 고체수소 저장 분율을 보인다 [23,25,26]. 2) 나노튜브 내부 공간을 통한 저장: 기체상의 수소가 나노튜브 내부로 들어가게 되어 물리적 저장을 하는 방식이다[31,32]. 3) 나노튜브 다발(bundle)의 내부 침입: 다발의 나노튜브 구조에서 보여지는 현상으로 나노튜브 간 공간에 침입하게 되어 저장되는 방식이다[24,31,32]. 기존 단일 벽 탄소나노튜브의 경우 Lyu[32]의 논문에 따르면 0.5~5 wt%의 저장과 Pt, Al 등의 금속 도핑과 다양한 구조 도입 등에 따라 ~8 wt%까지 수소 저장이 가능함을 시뮬레이션을 통해 확인되었다.

그러나, 대부분의 연구는 수소 저장량 및 저장 메커니즘에 대한 연구에 국한되었을 뿐, 실제 수소 저장 시 저장 사이클에 따른 실질적인 수소의 탈착 조건에 대한 해석적 연구는 매우 제한적으로 이루어졌다.

따라서, 본 연구에서는 분자동역학 시뮬레이션을 활용하여 반지름의 변화, 다중 벽 탄소나노튜브 MWNT (Multi wall carbon nanotube), 단일 벽 탄소나노튜브 SWNT (Single wall carbon nanotube)의 구조적 상이함, 단일 벽 붕소-질소 나노튜브 BNNT (Boron nitride nanotube) 도입을 통한 나노튜브 구성원자의 변화 등 다양한 설계 변수 별 나노튜브 표면을 통한 고체수소 저장능력을 평가 및 비교하고자 한다.

2. 분자동역학 모델 설계와 분석 방법

2.1 시뮬레이션 변수

본 연구는 세 가지의 변수를 도입하여 고체수소 저장량 및 유효수소 저장량평가를 진행하였다.

지름에 따른 탄소나노튜브 모델

본 연구에서 사용된 나노튜브의 지름은 10.85 Å~21.7 Å 구간에서 진행되었으며, Armchair 구조의 결합 에너지가 더 크다는 기존의 선행 연구 결과[33]에 따라 Armchair 구조를 선정하였으며, (8,8), (10,10), (13,13), (16,16)의 나노튜브를 사용하여 지름에 따른 고체 수소저장 성능을 평가하고자 한다.

이중 벽/단일 벽 구조에 따른 모델

나노튜브를 이용한 고체수소 저장 시 수소의 유효 물리 흡착 거리가 4 Å 이내임이 알려짐에 따라[34,35] 내부 나노튜브의 고체수소 저장 영향성 고려를 위해, 내부 벽과 외부 벽 간격을 모두 2.71 Å로 설정하였다. 반지름에 따른 이중 벽/단일 벽 탄소나노튜브의 고체수소 저장모델을 Fig. 1에

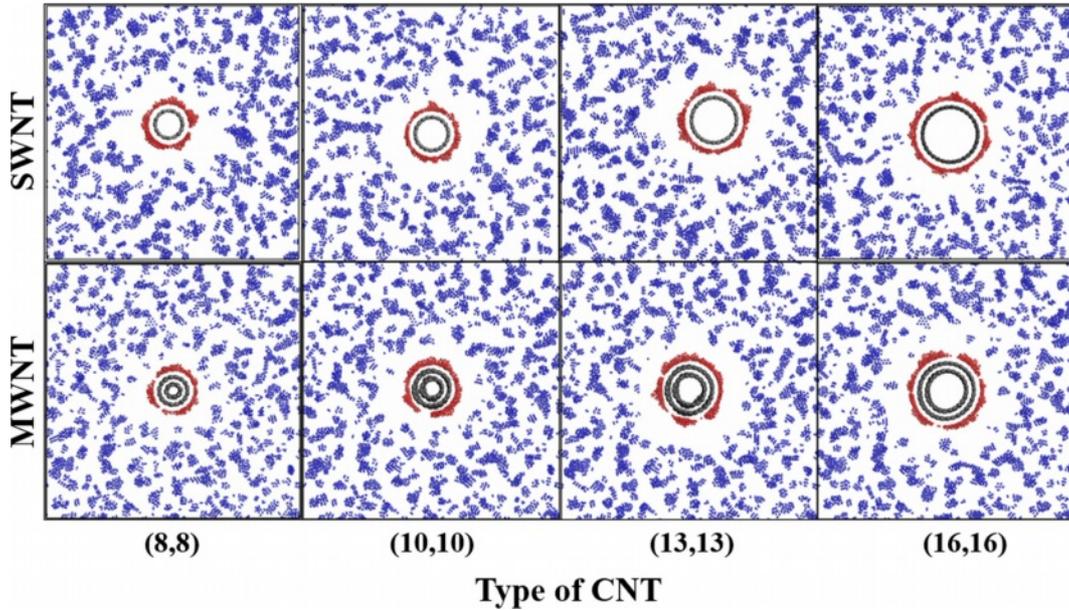


Fig. 1. Illustration of the molecular dynamics models for the hydrogen and nanotube systems

나타내었다.

나노튜브 구성 원자에 따른 모델

붕소-질소 나노튜브는 고체수소저장 연구에 널리 사용되는 재료로써, 탄소나노튜브와 물리, 화학적 유사성이 큰 것으로 알려져 있다[36-40]. 본 연구는 (16,16) 구조를 가진 탄소나노튜브와 붕소-질소 나노튜브간의 고체수소 저장 및 유효 수소저장량 비교를 통해 결합이나 금속도핑이 없는 순수한 상태에서의 탄소나노튜브와 붕소-질소나노튜브의 고체수소 저장 및 가역성 비교를 수행하고자 하였다.

2.2 시뮬레이션 방법론

본 연구의 분자동역학 시뮬레이션은 BIOVIA 사의 Materials Studio 2023 소프트웨어 패키지를 사용하였다. 시뮬레이션 진행을 위해 $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA} \times 73 \text{ \AA}$ 크기의 주기경계조건이 적용된 공간에서 Mananghaya[34]의 논문과 DOE 기준을 참고하여 수소 밀도 0.02 g/cc 를 설정하여 수소 단위 셀을 구성하였다. 그 후 나노튜브를 삽입하여 에너지 안정화 작업을 Convergence: energy $1.0\text{E-}4$, force 0.005 kcal/mol , displacement $5.0\text{E-}5 \text{ \AA}$ 기준을 통해 거쳤으며, 외부표면효과로 인한 수소 저장만을 평가하기 위해 인위적으로 나노튜브 내부 공간으로 배치된 수소를 제거하였다. 그 후 저장과 탈착 조건의 수소 거동관찰을 위해 저장조건 온도 77 K 압력 0.01 GPa , 탈착 조건 온도 300 K , 압력 0.001 GPa 에서 등압 등온 조건인 NPT ensemble dynamics를 Thermostat Berendsen을 사용하여 타임스텝 0.5 fs 로 3 ns 의 시간을 진행하였으며, 단위 셀 내의 밀도를 실시간으로 관찰하며 수렴도와 시뮬레이션의 안정도를 평가하였다[20,21,31,41]. 분

자동역학 시뮬레이션을 통해 도출된 결과는 시간에 의한 Ensemble의 평균 값은 여러 마이크로 구조를 만들어 평균을 내는 것과 근본적으로 같다는 Ergodic 가설에 의거하여[44], Dynamics 이후 저장된 수소 분석을 위해 마지막 경과 시간인 3 ns 에서 10 ps 이전의 구간을 2.5 ps 로 나누어 도합 5개의 모델을 에너지 안정화 작업을 거쳐, 고체수소 저장량과 유효 고체수소 저장량을 평가하였다. 본 연구에서는 수소 탈착 시 감소되는 시스템 내의 수소 밀도를 고려하지 않고, 시뮬레이션 진행 시 수소의 총 개수는 일정하게 유지하였다. 이는 본 시스템의 수소밀량이 흡/탈착 시 유지된다는 가정이며, 실제 탈착 환경 시, 수소 밀도의 감소 가능성이 존재하지만, 더 높은 수소 밀도를 상정하여 최대 수소 밀도 지점에서의 탈착 성능을 평가하기 위함이다.

분자동역학 해석을 위해, 탄소나노튜브 모델은 COMPASS III force field를, 붕소-질소 나노튜브 모델은 Dreiding force field를 사용하여 에너지 안정화 및 dynamics를 수행하였고 dynamics 과정 중, 일정한 온도 조절을 위해 Berendsen 알고리즘을 사용하였다. 전체적인 시뮬레이션 진행 방식을 Fig. 2에 나타내었다.

2.3 고체수소 저장량 및 가역성 평가를 위한 분석방법론

본 연구에서는 안정화된 상태의 나노튜브의 고체수소 저장거리 및 저장량을 규명하고자 방사밀도함수(Radial density function)를 도입하였다. 방사밀도함수는 나노튜브의 도심 기준 거리에 따라 수소 밀도를 계산할 수 있는 함수이다. 나노튜브는 z 축 대칭 이므로 z 축 평면에 2차원으로 정사영하여 방사밀도함수를 통해 고체수소의 저장거리 및 저장밀도를 관찰 및 비교할 수 있다(Fig. 2). 방사밀도함수를 통해

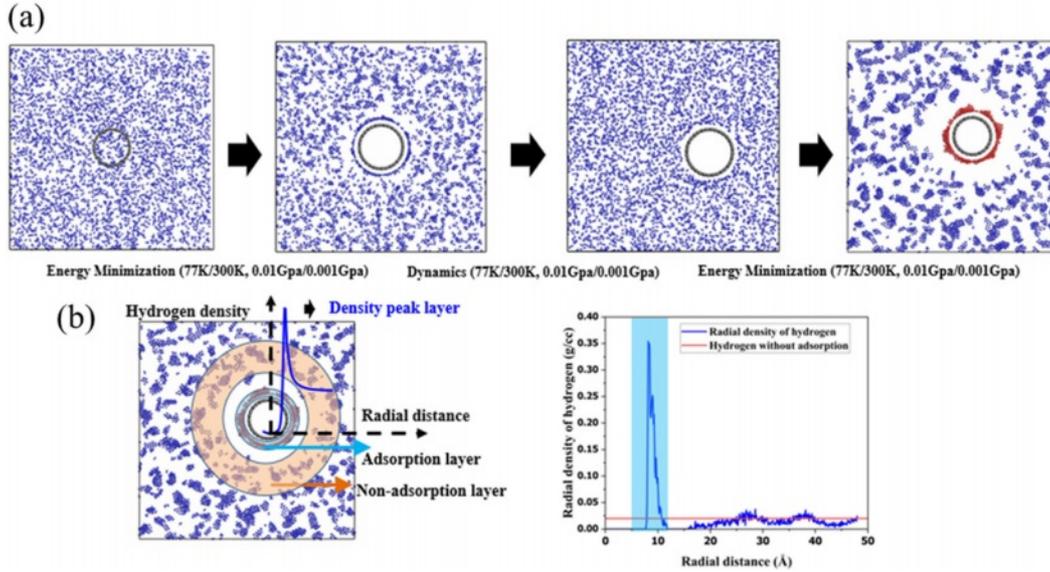


Fig. 2. Illustration for (a) the model preparation and (b) method to evaluate adsorbed hydrogens by using radial density function

계산된 흡착된 고체수소 무게와 나노튜브의 부피를 통해 나노튜브의 고체수소 저장량을 식 (1)로 나타낼 수 있다.

$$\eta(\text{kg} / \text{m}^3) = \frac{W_{adH}}{V_{nt}} \quad (1)$$

나노튜브 표면으로부터 방사밀도함수를 통해 도출된 거리인 4 Å 이내 흡착되어 있는 수소 개수로 흡착된 수소의 무게를 계산하였으며 W_{adH} 로 나타내었다. V_{nt} 는 전체 나노튜브의 부피를 나타낸다.

3. 결과 및 토의

본 챕터에서는 시뮬레이션의 결과 제시 후 앞서 언급한 설계변수 별 고체수소 저장량과 유효고체수소 저장량에 대해서 논의하고자 한다. 또한 방사밀도함수를 통해 수소 저장량에 대한 구조적 논의를 진행하고, 선형 회귀모델을 통해 반지름 변화에 따른 고체수소 저장량의 변화 민감도를 다중 벽과 단일 벽 탄소나노튜브 모델에서 비교하고자 한다.

반지름 증가에 따른 고체수소 저장량 비교

분자동역학 시뮬레이션을 통해 저장조건 77 K, 0.01 GPa 탈착 조건 300 K, 0.001 GPa 하에서의 고체수소 저장량을 부피밀도(kg/m^3)로 계산하고자 하였으며, 그 결과를 Fig. 3(a) 및 Table 1에 나타내었다. 본 연구는 우선, (8,8), (10,10), (13,13), (16,16)의 단일 벽 armchair 구조의 탄소나노튜브를 이용하여 고체수소저장 조건인 77 K, 0.01 GPa에서의 해석을 수행하여 수소저장 성능 평가를 진행하였다[20,23,28]. 그 결과 가장 높은 저장량은 (8,8) 탄소나노튜브의 $200.53 \text{ kg}/\text{m}^3$ 였으며 가장낮은 저장량은 (16,16) 탄소나노튜브의 $81.12 \text{ kg}/\text{m}^3$ 로 나타났다. (16,16) 탄소나노튜브의 경우 앞서 말한 미국에너지부의 최종 목표수치인 $63 \text{ kg}/\text{m}^3$ 를 상회하는 수치임에 주목할 만하다. (8,8)의 뒤를 이어 (10,10) $153.06 \text{ kg}/\text{m}^3$, (13,13) $107.65 \text{ kg}/\text{m}^3$ 를 나타내며 반지름이 증가함에 따라 고체수소 저장량이 감소함을 보였다.

이는 이전 문헌 조사 결과[31]에서 도출된 반지름에 따라 고체 수소 저장능력이 향상되는 것과 반대의 경향을 나타내는데, 기존 문헌에서는 나노튜브 안쪽에 대한 수소 저장을 고려함으로써 수소 저장 성능을 평가한 것을 고려하였을 때, 나노튜브 내측 및 외측에 대한 저장 지점에 의한 차

Table 1. The adsorption capacity of SWNTs and MWNTs

	Type of nanotube				
	(8,8)	(10,10)	(13,13)	(16,16)	(16,16)BNNT
SW 77K (kg/m^3)	200.53	153.06	107.65	81.12	69.71
SW 300K (kg/m^3)	192.92	144.10	104.86	69.71	44.67
MW 77K (kg/m^3)	231.71	160.45	114.25	87.19	
MW 300K (kg/m^3)	223.61	155.26	104.68	80.08	

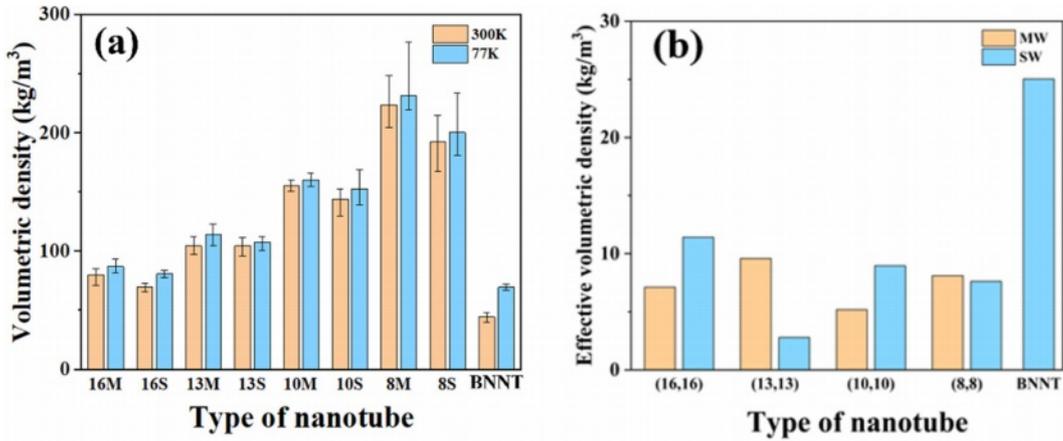


Fig. 3. (a) The hydrogen storage density of studied nanotube models. The numbers on the x-axis represent the number of nanotube models (n,n), M represents a multi wall structure, and S represents a single wall structure (b) The effective volumetric density of studied nanotube models, which is the value obtained by subtracting the storage amount under the desorption from the storage amount under the adsorption

이와, 이전 연구에서 저장량을 평가하는 지표로써 나노튜브 부피가 아닌 중량 기반의 측정으로 인하여 반지름에 따른 상반된 경향성을 제시함을 확인할 수 있다.

탈착 조건인 300 K, 0.001 GPa에서 고체수소 저장량은 모든 경우의 모델에서 흡착조건에서의 고체수소 저장량 대비 낮은 값을 나타내었는데, 이는 온도증가와 압력 감소로 인한 기체 수소분자의 운동에너지가 탄소나노튜브와 수소 분자간의 결합에너지를 상회함에 따른 결과이다[41]. 탈착 조건 또한 반지름이 증가함에 따라 저장량 감소가 나타남을 보였고 최고 192.92 kg/m³ 최저 69.71 kg/m³의 저장량을 보였다. 그러나 유효 수소 저장량 측면에서는 반대의 결과를 보였다. Table 2에서 (16,16) 탄소나노튜브의 경우 11.41 kg/m³로 네 가지 모델 중 가장 높은 유효 수소 저장량을 보였으며 (8,8) 탄소 나노튜브의 경우 유효 수소 저장량 7.6 kg/m³로 네 가지 모델 중 두 번째로 낮은 결과를 보이며 단일 벽 탄소 나노튜브에서의 반지름 증가는 유효수소 저장량 증가로 이어지는 경향을 확인할 수 있다.

이중 벽/단일 벽 조건에 따른 고체수소 저장량 비교

이중 벽 구조를 도입한 수소저장 시뮬레이션에서도 앞서 확인한 단일 벽 구조와 마찬가지로, 반지름에 따른 동일한 수소 저장 경향성을 보였다. 저장조건에서 이중 벽 구조 (8,8) 나노튜브는 231.71 kg/m³로 가장높은 저장량을 보였

고, (16,16) 이중 벽 나노튜브에서 87.19 kg/m³로 가장 낮은 저장량을 보였다. 두 가지 구조 모두 반지름이 증가할수록 고체수소 저장량이 감소하는 동일한 결과를 확인하였다.

또한, 이중 벽 구조는 단일 벽 구조보다 동일 반지름에서 더 높은 수소 저장을 나타내었다. 이 결과로 인해 이중 벽 구조의 나노튜브 중 내부의 나노튜브 또한 수소의 물리흡착에 관여한다는 사실을 확인하였다. Fig. 4에 나타난 방사

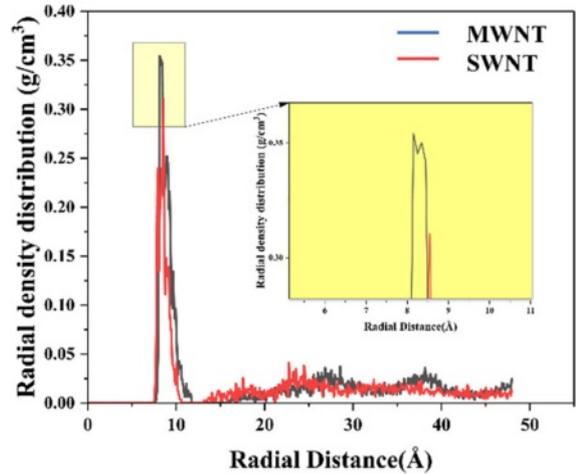


Fig. 4. Comparison of radial density functions of MWNT and SWNT(8,8)

Table 2. The effective storage capacity of SWNTs and MWNTs

	Type of nanotube				
	(8,8)	(10,10)	(13,13)	(16,16)	(16,16)BNNT
SW (kg/m ³)	7.60	8.95	2.78	11.41	25.03
MW (kg/m ³)	8.10	5.18	9.57	7.11	

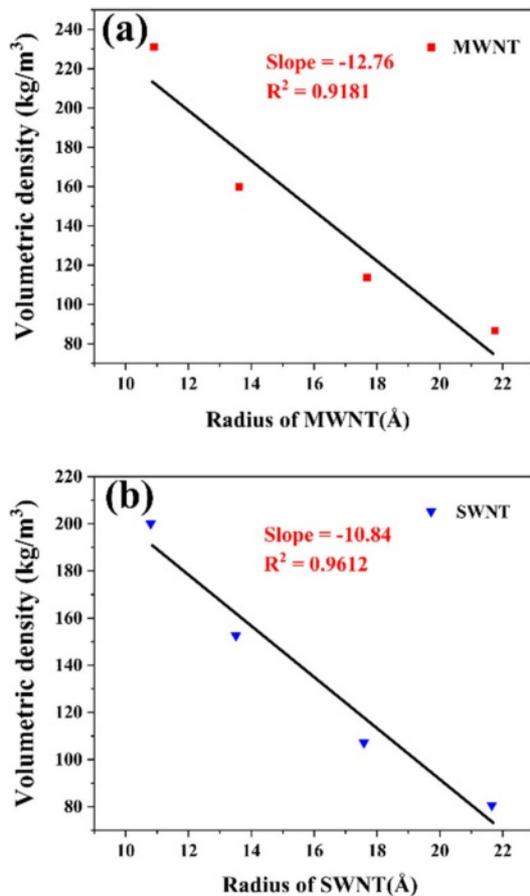


Fig. 5. Variation of hydrogen storage (via volumetric density) depending on the radius of nanotube with linear fitting curve to evaluate the sensitivity of storage: (a) MWNTs, (b) SWNTs

밀도함수 분석 결과로, 이중 벽 구조의 수소 저장 첫 번째 peak 밀도가 단일 벽 구조보다 더 높음을 확인할 수 있었고, 저장거리 또한 나노튜브 중심으로부터 더 가까움을 확인할 수 있었다. 이는 peak 지점의 밀도 증가 및 저장거리 감소는 고체수소 저장량 증가로 이어짐을 의미한다.

추가적으로, 반지름 변화에 따른 고체수소 저장량의 민감도를 측정하기 위해 각 반지름에 따른 모델의 수소 저장 데이터를 선형 회귀 모델과 함께 Fig. 5로 나타내었다. Fig. 5에서 기울기는 반지름 증가에 따른 수소 저장량 감소 기울기를 나타내고 R^2 은 저장량 데이터와 적합 직선 그래프 간의 회귀계수 나타낸다. 1차 직선 적합결과 이중 벽 구조의 반지름에 따른 수소 저장량 민감도가 더 크게 나타났다. 이는 수소 저장 측면에서의 내측 나노튜브의 기여가 수소와의 거리가 가까워짐에 따라 더욱 분명해짐을 시사한다.

나노 튜브 구성원자에 따른 고체수소 저장량 비교

나노튜브 종류에 따른 다른 고체수소 저장량의 영향을 평가하기 위해 (16,16)의 동일 반지름을 지닌 단일 벽 탄소

나노튜브와 붕소-질소 나노튜브를 도입하여 시뮬레이션을 수행하였다.

그 결과 저장 조건에서 각각 81.12 kg/m^3 , 69.71 kg/m^3 , 탈착 조건에서 69.71 kg/m^3 , 44.67 kg/m^3 로 붕소-질소 나노튜브의 저장량이 탄소나노튜브보다 낮게 측정되었으며, 이는 결합 도입이나 금속 도핑이 없는 순수한 붕소-질소 나노튜브가 순수한 상태의 탄소나노튜브보다 수소 저장량이 더 낮다는 기존 연구와 잘 부합하는 결과이다[36-40]. 하지만 유효 저장량 측면의 결과, 탄소나노튜브 모델 중 가장 높은 (16,16) 단일 벽 모델의 유효 수소 저장량인 11.41 kg/m^3 보다 두 배를 상회하는 결과인 25.03 kg/m^3 를 나타내었다. 붕소-질소 나노튜브는 고체수소 저장측면에서는 탄소나노튜브보다 낮은 성능을 보였지만, 유효 저장량 측면에서 우수한 성능을 나타냄을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소나노튜브의 반지름의 변화, 이중 벽 단일 벽 구조, 나노튜브의 구성원자에 따른 고체수소 저장량 및 유효 저장량 변화를 분자동역학 시뮬레이션을 통해 평가하였다. 방사밀도함수를 통한 시뮬레이션 분석결과로 반지름의 감소는 고체수소 저장량 향상을 유도한다는 것을 확인하였지만, 유효수소 저장측면에서는 반지름의 감소가 유효 수소 저장량의 감소를 유발하는 것을 확인하였다. 또한 이중 벽 구조의 도입은 고체수소 저장량 증가로 이어짐을 관찰하였으며, 이는 이중 벽 구조로 인한 상호 인력의 강화로부터 기인함을 확인하였다. 또한 고체수소 저장량이 가장 낮았던 붕소-질소 나노튜브의 유효 저장량이 전체 모델 중 가장 높게 측정됨에 따라, 높은 고체수소 저장량은 높은 유효 저장량으로 이어지지 않는 것을 확인하였다.

본 연구에서는 탈착 시, 수소 질량 감소에 대한 영향을 배제하여 연구를 수행하였고, 이는 유효 수소 저장량에 대한 부정적인 영향을 야기할 가능성이 존재한다. 향후 연구에서는 고려되지 않은 수소 탈착 시의 밀도 감소와, 나노튜브 간의 응집으로 인한 수소 운동성 변화에 대한 영향을 복합적으로 고려하여 수소저장 성능 평가를 수행하고자 한다.

후 기

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이며(No. 2022R1F1A1073774), 또한, KIST Institutional Program (CRC23011-302)의 지원을 받아 수행된 연구임을 밝힙니다.

REFERENCES

1. Tiwari, A., "The Emerging Global Trends in Hydrogen Energy

- Research for Achieving the Net Zero Goals,” *Advanced Materials Letters*, Vol. 12, No. 10, 2021, pp. 1-5.
- Ioannatos, G.E., and Verykios, X.E., “H₂ Storage on Single- and Multi-walled Carbon Nanotubes,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 2, 2010, pp. 622-628.
 - Sherif, S., Barbir, F., and Veziroglu, T., “Wind Energy and the Hydrogen Economy—Review of the Technology,” *Solar Energy*, Vol. 78, No. 5, 2005, pp. 647-660.
 - Jukic, A., and Metikoš-Hukovic, M., “The Hydrogen Evolution Reaction on Pure and Polypyrrole-coated GdNi₄Al Electrodes,” *Electrochimica Acta*, Vol. 48, No. 25-26, 2003, pp. 3929-3937.
 - Barghi, S.H., Tsotsis, T.T., and Sahimi, M., “Chemisorption, Physisorption and Hysteresis during Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 3, 2014, pp. 1390-1397.
 - Lyu, J., Lider, A., and Kudiiarov, V., “Using Ball Milling for Modification of the Hydrogenation/dehydrogenation Process in Magnesium-based Hydrogen Storage Materials: An Overview,” *Metals*, Vol. 9, No. 7, 2019, pp. 768.
 - Jinze, L., Lider, A.M., and Kudiiarov, V.N., “An Overview of Progress in Mg-based Hydrogen Storage Films,” *Chinese Physics B*, Vol. 28, No. 9, 2019, pp. 098801.
 - Collins, D.J., and Zhou, H.-C., “Hydrogen Storage in Metal-organic Frameworks,” *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 17, No. 30, 2007, pp. 3154-3160.
 - Rowell, J.L., and Yaghi, O.M., “Strategies for Hydrogen Storage in Metal-organic Frameworks,” *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 44, No. 30, 2005, pp. 4670-4679.
 - Zhou, Y., Zu, X.T., Gao, F., Nie, J., and Xiao, H., “Adsorption of Hydrogen on Boron-doped Graphene: A First-principles Prediction,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, No. 1, 2009.
 - Ataca, C., Aktürk, E., Ciraci, S., and Ustunel, H., “High-capacity Hydrogen Storage by Metallized Graphene,” *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 4, 2008.
 - Wang, Q., Sun, Q., Jena, P., and Kawazoe, Y., “Theoretical Study of Hydrogen Storage in Ca-coated Fullerenes,” *Journal of chemical theory and computation*, Vol. 5, No. 2, 2009, pp. 374-379.
 - Yoon, M., Yang, S., Hicke, C., Wang, E., Geohegan, D., and Zhang, Z., “Calcium as the Superior Coating Metal in Functionalization of Carbon Fullerenes for High-capacity Hydrogen Storage,” *Physical Review Letters*, Vol. 100, No. 20, 2008, pp. 206806.
 - Chandrakumar, K., and Ghosh, S.K., “Alkali-metal-induced Enhancement of Hydrogen Adsorption in C₆₀ Fullerene: an ab Initio Study,” *Nano Letters*, Vol. 8, No. 1, 2008, pp. 13-19.
 - Langmi, H., Book, D., Walton, A., Johnson, S., Al-Mamouri, M., Speight, J., Edwards, P., Harris, I., and Anderson, P., “Hydrogen Storage in Ion-exchanged Zeolites,” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 404, 2005, pp. 637-642.
 - Weitkamp, J., Fritz, M., and Ernst, S., “Zeolites as Media for Hydrogen Storage,” *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference*, 1993, pp. 11-19.
 - Barrer, R., and Vaughan, D., “Solution and Diffusion of Helium and Neon in Tridymite and Cristobalite,” *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 63, 1967, pp. 2275-2290.
 - Chao, S., Ya-Ting, H., Shuo, Z., Xiao-Lan, M., and Hua, L., “The Grand Canonical Monte Carlo Simulation of Hydrogen Physisorption on Single-walled Carbon Nanotubes at the Low and Normal Temperatures,” *Acta Physica Sinica*, Vol. 62, No. 3, 2013.
 - Cheng, J., Yuan, X., Zhao, L., Huang, D., Zhao, M., Dai, L., and Ding, R., “GCMC Simulation of Hydrogen Physisorption on Carbon Nanotubes and Nanotube Arrays,” *Carbon*, Vol. 42, No. 10, 2004, pp. 2019-2024.
 - Najmi, L., and Hu, Z., “Review on Molecular Dynamics Simulations of Effects of Carbon Nanotubes (CNTs) on Electrical and Thermal Conductivities of CNT-Modified Polymeric Composites,” *Journal of Composites Science*, Vol. 7, No. 4, 2023, pp. 165.
 - Gaikwad, P.S., Kowalik, M., Jensen, B.D., Van Duin, A., and Odegard, G.M., “Molecular Dynamics Modeling of Interfacial Interactions between Flattened Carbon Nanotubes and Amorphous Carbon: Implications for Ultra-lightweight Composites,” *ACS Applied Nano Materials*, Vol. 5, No. 4, 2022, pp. 5915-5924.
 - Kumar, U., Sharma, S., Rathi, R., Kapur, S., and Upadhyay, D., “Molecular Dynamics Simulation of Nylon/CNT Composites,” *Materials Today: Proceedings*, Vol. 5, No. 14, 2018, pp. 27710-27717.
 - Ghosh, S., and Padmanabhan, V., “Hydrogen Storage in Titanium-doped Single-walled Carbon Nanotubes with Stone-Wales Defects,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 77, 2017, pp. 46-52.
 - Ghosh, S., and Padmanabhan, V., “Hydrogen Storage Capacity of Bundles of Single-walled Carbon Nanotubes with Defects,” *International Journal of Energy Research*, Vol. 41, No. 8, 2017, pp. 1108-1117.
 - Seenithurai, S., Pandyan, R.K., Kumar, S.V., Saranya, C., and Mahendran, M., “Al-decorated Carbon Nanotube as the Molecular Hydrogen Storage Medium,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 23, 2014, pp. 11990-11998.
 - Kim, Y.J., *Cnt-reinforced Polymer Nanocomposite by Molecular Dynamics Simulations*. Ph.D Thesis, Purdue University, US, 2014.
 - Wen, Y., Liu, H., Pan, L., Tan, X., Lv, H., Shi, J., and Tang, X., “A Triplet Form of (5, 0) Carbon Nanotube with Higher Hydrogen Storage Capacity,” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 18, 2011, pp. 9227-9231.
 - Tallury, S.S., and Pasquini, M.A., “Molecular Dynamics Simulations of Polymers with Stiff Backbones Interacting with Single-walled Carbon Nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 114, No. 29, 2010, pp. 9349-9355.
 - Ferre-Vilaplana, A., “Ab Initio Computational Investigation of Physisorption of Molecular Hydrogen on Achiral Single-walled Carbon Nanotubes,” *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 122, No. 21, 2005.
 - Talukdar, K., and Mitra, A., “Molecular Dynamics Simulation of Elastic Properties and Fracture Behavior of Single Wall Carbon Nanotubes with Vacancy and Stone-Wales Defect,” *Advanced Composite Materials*, Vol. 20, No. 1, 2011, pp. 29-38.
 - Mishra, S., and Kundalwal, S., “Topological Defects Embedded

- large-sized Single-walled Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage: A Molecular Dynamics Study,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 47, No. 86, 2022, pp. 36605-36621.
32. Lyu, J., Kudiiarov, V., and Lider, A., “An Overview of the Recent Progress in Modifications of Carbon Nanotubes for Hydrogen Adsorption,” *Nanomaterials*, Vol. 10, No. 2, 2020, pp. 255.
 33. Wang, Y.J., Wang, L.Y., Wang, S.B., Wu, L., and Jiao, Q.Z., “Hydrogen Storage of Carbon Nanotubes: Theoretical Studies,” *Advanced Materials Research*, Vol. 179, 2011, pp. 722-727.
 34. Mananghaya, M.R., Santos, G.N., and Yu, D., “Hydrogen Adsorption of Ti-decorated Boron Nitride Nanotube: A Density Functional Based Tight Binding Molecular Dynamics Study,” *Adsorption*, Vol. 24, 2018, pp. 683-690.
 35. Mananghaya, M., “Hydrogen Adsorption of Novel N-doped Carbon Nanotubes Functionalized with Scandium,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 40, No. 30, 2015, pp. 9352-9358.
 36. Choyal, V., Choyal, V., and Kundalwal, S., “Effect of Atom Vacancies on Elastic and Electronic Properties of Transversely Isotropic Boron Nitride Nanotubes: A Comprehensive Computational Study,” *Computational Materials Science*, Vol. 156, 2019, pp. 332-345.
 37. Mananghaya, M., Yu, D., and Santos, G.N., “Hydrogen Adsorption on Boron Nitride Nanotubes Functionalized with Transition Metals,” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, No. 31, 2016, pp. 13531-13539.
 38. Rimola, A., and Sodupe, M., “Physisorption vs. Chemisorption of Probe Molecules on Boron Nitride Nanomaterials: The Effect of Surface Curvature,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 15, No. 31, 2013, pp. 13190-13198.
 39. Golberg, D., Bando, Y., Huang, Y., Terao, T., Mitome, M., Tang, C., and Zhi, C., “Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets,” *ACS Nano*, Vol. 4, No. 6, 2010, pp. 2979-2993.
 40. Mpourmpakis, G., and Froudakis, G.E., “Why Boron Nitride Nanotubes are Preferable to Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage?: An ab Initio Theoretical Study,” *Catalysis Today*, Vol. 120, No. 3-4, 2007, pp. 341-345.
 41. Mananghaya, M.R., “A Simulation of Hydrogen Adsorption/desorption in Metal-functionalized BN Nanotube,” *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 240, 2020, pp. 122159.
 42. Choi, H.K., Jung, H., Yu, J., and Shin, E.S., “Prediction of Thermo-mechanical Behavior for CNT/epoxy Composites Using Molecular Dynamics Simulation,” *Composites Research*, Vol. 28, No. 5, 2015, pp. 260-264.
 43. Choi, S., and Yang, S., “Molecular Dynamics and Micromechanics Study on Mechanical Behavior and Interfacial Properties of BNNT/Polymer Nanocomposites,” *Composites Research*, Vol. 30, No. 4, 2017, pp. 247-253.
 44. Wood, W.W., Erpenbeck, J.J., Baker Jr, G.A., and Johnson, J., “Molecular Dynamics Ensemble, Equation of State, and Ergodicity,” *Physical Review E*, Vol. 63, No. 1, 2000, pp. 011106.