

매체 유동층에서의 탄소나노튜브의 합성

손승용, 이동현*, 김상돈¹, 성수환², 박영수³, 한종훈³

성균관대학교 화학공학과,

¹한국과학기술원 생명화학공학과 & 에너지 및 환경 연구센터,²경북대학교 화학공학과, ³일진나노텍

(dhlee@skku.edu*)

Synthesis of Carbon Nanotubes in the Inert Medium Fluidized Bed Reactor

Seung Yong Son, Dong Hyun Lee*, Sang Done Kim¹, Su Whan Sung² andYoung Soo Park³, Jong Hun Han³

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, ¹Department of Chemical and Biomolecular Engineering & Energy and Environment Research Center, Korea Advanced Institute of Science and Technology, ²Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, ³Iljin Nanotech Co.

(dhlee@skku.edu*)

Introduction

유동층 반응기는 우수한 heat 및 mass transfer coefficients를 가지고 있고 균일한 품질의 product를 대량생산할 수 있다는 장점이 있기 때문에 산업 전반에 널리 쓰이고 있으며 최근에는 이러한 유동층의 장점을 이용하여 유동층 반응기에서 CNT 합성하는 방법이 사용되기 시작했다 (Mo *et al.*, 2000, Zhao *et al.*, 2004).

유동층을 이용한 CNT의 CCVD 합성법은 촉매입자가 분말상태이고 비표면적이 상당히 크기 때문에 유동 시 반응기체와의 접촉 면적이 일반 촉매기판을 이용한 CVD 합성법보다 훨씬 커서 대량생산에 적합하다 (Mauron *et al.*, 2003). 또한 고정층 합성법의 경우, 생성된 탄소 물질들이 침적되어 장치 폐색을 일으키거나 반응기 벽에 손상을 줄 수 있는데 유동층 합성법에서는 그러한 일을 피할 수 있다는 장점이 있다 (Perez-Cabero *et al.*, 2003). 유동층을 이용해서 탄소나노튜브를 합성하는 경우 반응이 끝난 후의 생성물 부피는 일반적으로 사용된 촉매 부피의 수 배~ 수십 배에 달하기 때문에 반응기 내부에 아주 소량의 촉매만을 집어 넣어야 반응기 밖으로 부피 팽창된 생성물이 넘쳐 나오는 것을 방지할 수 있다. 그러나 촉매의 층 높이, HB가 반응기 지름보다 작은 경우 최소유동화속도(Umf) 이상의 충분한 유속이 공급되어도 유동화가 제대로 이루어 지지 않기 때문에 촉매의 HB를 일정 높이 이상 유지시킬 필요가 있다. 이 경우 촉매에 불활성, 내 고온성의 inert particle을 섞어서 전체적인 HB를 높여주면 이러한 문제점을 해결할 수 있다. 보통 유동층에서 슬러리를 건조시켜서 파우더 물질을 생산하는 기술에서 피건조물의 접촉 면적을 넓힘으로써 높은 건조 효율을 달성하기 위해 inert particle을 사용하는 경우가 많은데 inert particle은 유동특성을 개선시키고 총괄열전달 계수를 증가시키는 역할을 한다 (Grbavcic *et al.*, 2004, Lee and Kim, 1994).

Experiment

이 실험 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 반응기는 높이 1.2 m, 내경 0.05 m의 스테인레스 스틸 (type 310)로 제작되었고, 반응기의 최하단에 스테인레스 튜브배관이 연결되어 있는데 이 배관에는 H₂, N₂, C₂H₂의 유량을 조절할 수 있는 MFC가 설치되어 있다. 이 반응기는 이들 기체가 촉매에 이르기 전에 예열시켜주는 하단 furnace, 반응열을 공급해 주는 상단 furnace, 그리고 상단 furnace 위로 노출되어 있는 칼럼 부분의 열 손실을 막기 위한 insulator, 마지막으로 비산되어 날아가는 입자들을 포집하기 위한 trap system이 설치된 vent부로 나뉘어 진다. 사용된 기체분배기는 pore size가 40 μ m인 sintered metal이 칼럼 하단으로부터 0.2 m 위 지점에 설치되었다. 하단과 상단부 furnace는 각각 별도의 온도 controller에 의해 칼럼의 내부온도가 조절되며 그 정확한 내부온도를 측정하기 위해 분배기 위로부터 각각 0.05 m, 0.15 m, 0.50 m, 0.75 m 길이의 4개의 thermocouple을 설치하였고, 측정된 온도는 A/D 변환기를 통해 컴퓨터에 입력되었다. Vent부에는 물이 채워진 아크릴제 trap 장치가 연결되어 있어 반응기에서 빠져 나오는 비산입자를 포집한다.

회수된 생성물은 FE-TEM (JEM 2100F), FE-SEM (JSM-7000F), FT-Raman spectrometer (FRA 106/S)로 분석하였다.

Results and discussion

Inert particle을 섞지 않고 촉매만을 사용했을 때와 Hs가 0.1 m인 inert particle과 30 g의 촉매를 섞어서 반응시간 2 시간, 반응온도 600°C에서 N₂ / H₂ / C₂H₂의 유량비가 1/4/1, 총 유량이 3000 sccm인 조건에서 CNT를 합성하였고 그 생성물의 SEM, 사진을 Fig. 2-(a)와 2-(b)에 각각 나타내었다 Fig. 2의 (a)는 inert medium particle을 섞지 않았을 때 합성된 CNT agglomerate의 SEM 이미지인데 형상이 상당히 불규칙하며 표면이 울퉁불퉁하다. Fig. 2 (b)는 그 표면의 70,000배율 SEM 이미지인데 구불부굴한 CNT가 사방으로 뻗어있음을 알 수 있다. Fig.3의 (a)는 유속에 따른 생성물의 라만 스펙트라 그래프이다. 생성물 내에서 결정성 CNT의 비율은 유속에 따라서 큰 차이가 없었지만 CNT agglomerate의 사이즈 및 CNT 직경은 크게 변화하였다. Fig.3의 (b)는 일정 촉매량을 사용하고 inert medium particle의 static bed height, HS의 높이를 각각 달리했을 때 생성된 CNT의 Raman spectra 그래프이다. HS와 생성물 내의 CNT 함량비에는 큰 차이가 없음을 알았으나 Fig.4에서 알 수 있듯이 HS가 증가함에 따라 생성된 CNT agglomerate의 크기와 CNT 직경은 감소하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. Fig. 5는 일정 HS의 inert medium particle에서 촉매의 양을 각각 0 g, 5 g, 10 g, 20 g, 30 g, 40 g, 50 g 으로 증가시키면서 합성했을 때의 생성물에 대한 carbon source의 전환율과 생성물의 부피팽창률을 나타낸 그래프이다. 10 g의 촉매를 사용했을 때의 전환율이 가장 높은 것을 알 수 있었고 그 이상의 촉매량에서는 오히려 전환율이 감소함을 알 수 있었다.

Conclusions

Inert particle을 사용해서 합성한 CNT agglomerate는 표면 쪽의 CNT가 inert particle과의 접촉에 의해 수평으로 배향된 구조를 가지며 이 때 합성된 CNT의 직경은 약 15 μ m ~ 20 μ m 정도이다. 촉매에 inert particle을 섞어주면 정상적 유속일 때보다는 전환율이 떨어지지만 직경이 작고 고른 CNT agglomerate가 합성된다. 이 때의 생성물 내에 포함된 CNT의 함량비는 적정 유속에서 합성된 생성물의 CNT 함량비와 거의 동일하다. HS가 높아질수록 생성되는 CNT agglomerate size는 작아지고 표면은 매끄러워진다. 그리고 Hs가 높아져도 아

세틸렌의 전환율은 거의 변함 없고 촉매의 부피팽창률은 점점 작아지는데 생성물 내의 CNT 함량비는 HS에 거의 영향을 받지 않는다. 일정한 양의 inert particle에 촉매의 양을 달리하여 합성실험을 실시한 결과 동일한 양의 carbon source하에서 inert particle에 섞인 촉매의 양이 적을수록 전환율이 높았고 부피팽창률은 그 반대 경향을 나타내었다. 부피팽창률은 뚜렷한 경향성을 나타내지 않았으나 50 g의 촉매를 사용한 합성에서는 크게 감소하였다.

References

- Grbavica, Z. B., Arsenijevic, Z. L., Garic-Grulovic, R. V., : "Drying of slurries in Fluidized bed of inert particle," *Drying Technology*, **22**, 1793-1812, (2004).
- Lee, D. H., and Kim, S. D., : "Drying Characteristics of PVC Resin in an Inert Medium Fluidized Bed," *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 463-468 (1994).
- Mauron, Ph., Ch. Emmenegger, Sudan. P., Wenger. P., Rentsch, S. and Zuttel, A., "Fluidized-bed CVD Synthesis of Carbon Nanotubes on Fe₂O₃/MgO," *Diamond and Related Materials*, **12**, 780-785 (2003).
- Mo, Y.-H., Fazole Kibria, A. K. M. F. and Nahm, K. S. : "The growth mechanism of carbon nanotubes from thermal cracking of acetylene over nickel catalyst supported on alumina," *Synthetic Metals*, **122**, 443-447 (2001).
- Perez-Cabero, M., Rodriguez-Ramos, I., and Guerrero-Ruiz, A., "Characterization of Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers Prepared by Catalytic Decomposition of Acetylene in a Fluidized Bed Reactor," *Journal of Catalysis*, **215**, 305-316 (2003).
- Zhao, L. J., Pan Y. K., Li J. G., Chen. G. H., Mujumdar. A. S., : "Drying of a dilute suspension in a Revolving flow fluidized bed of inert particle." *Drying Technology*, **40**, 363-376, (2004.)

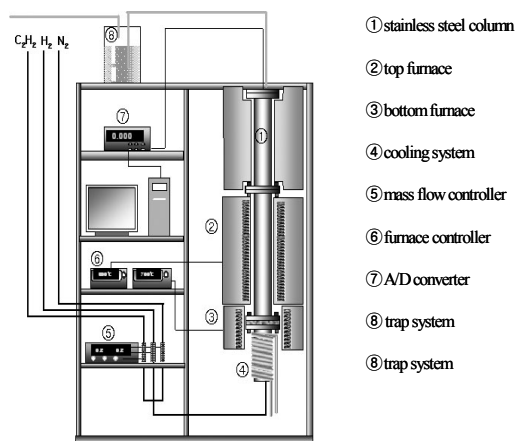


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup

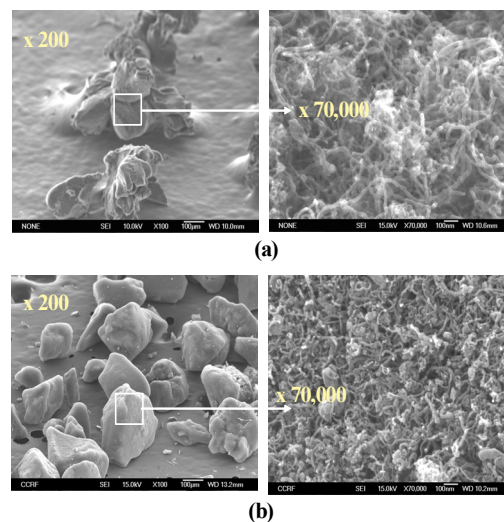
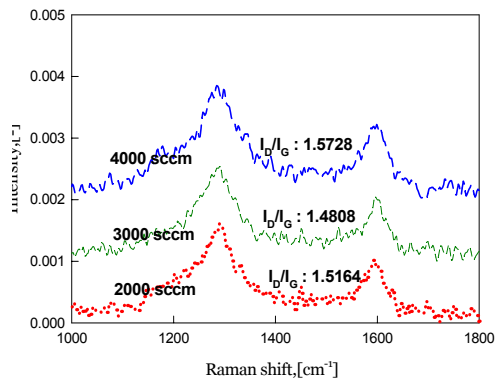
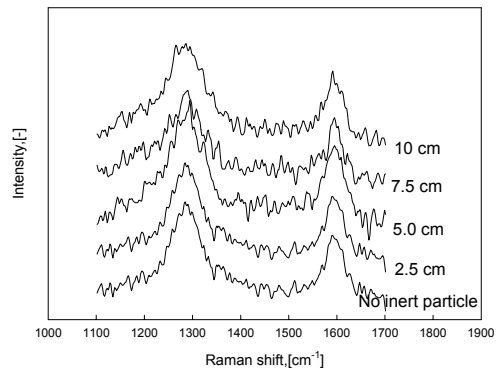


Fig. 2. (a) SEM image of the single CNT agglomerate without inert particles (b) SEM image of surface of the single CNT agglomerate without inert particles,



(a)



(b)

Fig.3..(a) Raman spectra of CNT production with various gas flow rate and (b) Variation of ID / IG with the various Hs of inert particle.

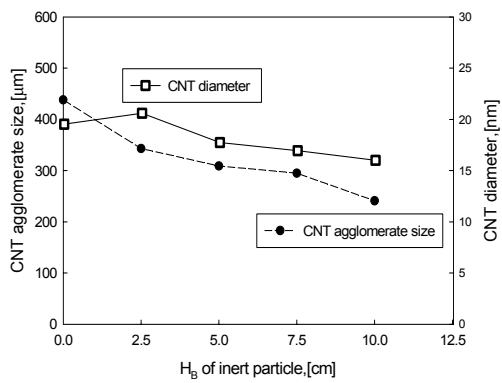


Fig.4. Mean diameter of CNT and CNT agglomerate with various H_0 of inert medium particles

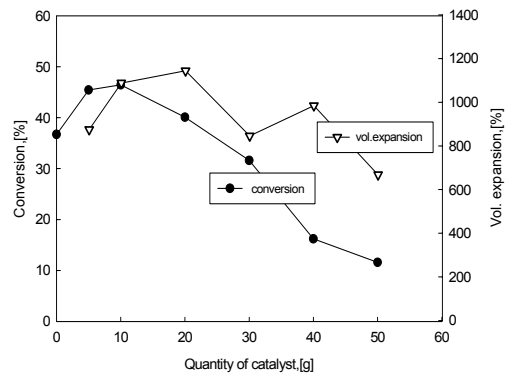


Fig.5. Effect of catalyst mass on conversion of carbon source and (b) ratio of volume expansion in an inert medium fluidized bed