

Fe-Mo-MgO촉매에서 금속입자 크기에 관한 소성온도의 영향

정승우, 손승용, 이동현*
 성균관대학교 화학공학과
 (dhlee@skku.edu*)

The Effect of calcination temperature on metallic particle size in Fe-Mo-MgO catalyst

Seung Woo Jeong, Seong Yong Son, Dong Hyun Lee*
 Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University
 (dhlee@skku.edu*)

Introduction

일본의 이지마 박사에게 의해 처음으로 발견된 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 뛰어난 물리·화학적 성질을 바탕으로 전자, 재료, 기계 등의 다양한 분야에 응용할 수 있는 잠재력을 인정받았다[1-4]. 다양한 잠재적 분야에 실제로 적용하기 위해서는 균일한 직경을 가진 CNTs가 요구된다. CNT의 금속, 반도체, 기계적 물성이 직경과 관련 있기 때문이다.[5,6]

Laser-ablation, electric-arc-discharge, chemical vapour deposition(CVD)을 포함하여 여러 가지의 탄소나노튜브 합성 방법이 있다[7-9]. 이 중에 CVD방법은 비교적 균일한 직경을 가진 CNTs를 대량생산 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 특히, 유동층을 이용한 CVD 방법은 다른 방법에 비해 저렴한 비용으로 품질 좋은 CNTs의 대량생산이 가능하다. 금속촉매의 금속 입자 크기는 CNT의 직경에 영향을 준다고 알려져 있다[10,11]. 즉, 유동층을 이용한 CVD 방법으로 균일한 직경을 가지는 많은 양의 CNTs를 합성할 수 있다.

본 연구의 목적은 Fe-Mo-MgO촉매의 소성온도 변화에 따른 금속촉매 입자의 직경 변화를 이해하고, 금속촉매 입자의 직경이 CNT의 균일한 직경 분포에 주는 영향을 이해하는 것이다.

Experimental

• Preparation of catalyst

MgO 지지체에 담지시킨 Fe-Mo-MgO 촉매를 제조하였다. Fe-Mo-MgO 촉매는 다음과 같은 과정으로 제조하였다. Fe의 질량이 촉매 전체 질량의 12wt%가 되도록 전구체인 magnesium nitrate ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ammonium molybdate ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$), iron nitrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot H_2O$), citric acid($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), deionized water를 각각 10:0.07:1.6:4:1 (weight ratio)의 비율로 혼합한다. 혼합물을 363K의 온도에서 6시간동안 교반한다. 교반을 하고 난 후의 혼합물을 423K의 온도에서 12시간동안 건조시킨다. 12시간동안 건조가열한 후 건조된 촉매를 분쇄하면 다공질의 노란색 분말 입자가 된다. 결과물을 550°C, 650°C, 750°C에서 각각 30분간 소성시킨다.

• Characterization of catalyst

제조한 촉매의 X-ray diffraction (XRD) patterns은 D8 FOCUS (2.2KW)를 사용하여 측정하였다. CuK α X-선을 사용하였다. x축이 2 θ 의 크기를 가질 때, 10°~90°의 범위를 측정하였다. 피크의 한 간격은 0.02°로 하였고, 측정 시간은 한 간격당 0.3초로 설정하였다. Maghemite (Fe_2O_3) 결정의 크기는 42.86°에서 측정된 FWHM (반치폭)의 값과 Sherrer방정식을 이용하여 계산하였다.

$$D_{Avg} = \frac{0.89\lambda}{\beta_d \cos \theta} \times \frac{180^\circ}{\pi} \quad (1)$$

D는 Maghemite(Fe_2O_3)결정의 평균크기, 0.89는 Sherrer상수, λ 는 1.5418 \AA (CuK α), β_d 는 FWHM(반치폭)으로 42.86° (2θ 에서 측정된 값)를 사용하였다.

• Synthesis of CNTs

유동층 반응기에서 CNTs를 합성하였다. 장치의 세부적인 구성은 다음 문헌을 참고하였다[12]. 반응에 사용한 촉매는 550°C 에서 소성시킨 $45 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ 크기의 Fe-Mo-MgO촉매 8g이다. carbon source로 methane을 사용하였고, 900°C 에서 1시간동안 반응 시켰다. 반응하는 동안 N_2 와 CH_4 는 1:3의 비율로 총 4000sccm을 공급하였다. 예열과정 중에는 N_2 와 H_2 를 공급하였다. N_2 는 희석기체로 H_2 나 carbon source의 분해 속도를 조절한다. H_2 는 촉매를 환원시켜 활성화하는 역할을 한다.

• Characterization of catalyst

합성한 CNTs는 FE-SEM(JEOL, JSM-7000M)으로 분석하였다.

Results and discussion

Fig.1은 각각의 온도((a) 550°C , (b) 650°C , (c) 750°C)에서 Fe-Mo-MgO촉매를 소성시킨 후, XRD분석 결과를 비교한 그림이다. 소성온도가 증가할수록 상대적으로 뚜렷한 peak들이 나타난다. XRD분석 결과에서 높은 Intensity로 뚜렷한 peak를 보이는 것은 입자의 결정성이 좋다는 것을 의미한다. 금속촉매의 경우 높은 소성온도에서 금속물질과 지지체 사이에 강한 상호작용을 한다[13]. 따라서 Fe-Mo-MgO촉매에서 소성온도가 증가함에 따라 금속물질(Fe, Mo)과 지지체(MgO) 사이에 강한 상호작용을 하고, 금속물질 입자의 결정성이 좋아진다는 것을 알 수 있다.

Fig.2 와 Fig.3은 각각 650°C , 750°C 에서 소성시킨 Fe-Mo-MgO촉매를 XRD분석 한 결과를 나타낸 그림이다. Fig.2에는 MgO성분을 알 수 있는 peak가 있다. Fe나 Mo의 성분을 나타내는 peak의 Intensity는 MgO성분을 나타내는 peak의 Intensity에 비해 매우 작아서 peak가 표시 되지 않았다. Fig.3을 보면 Maghemite(Fe_2O_3)를 나타내는 peak들이 보인다.

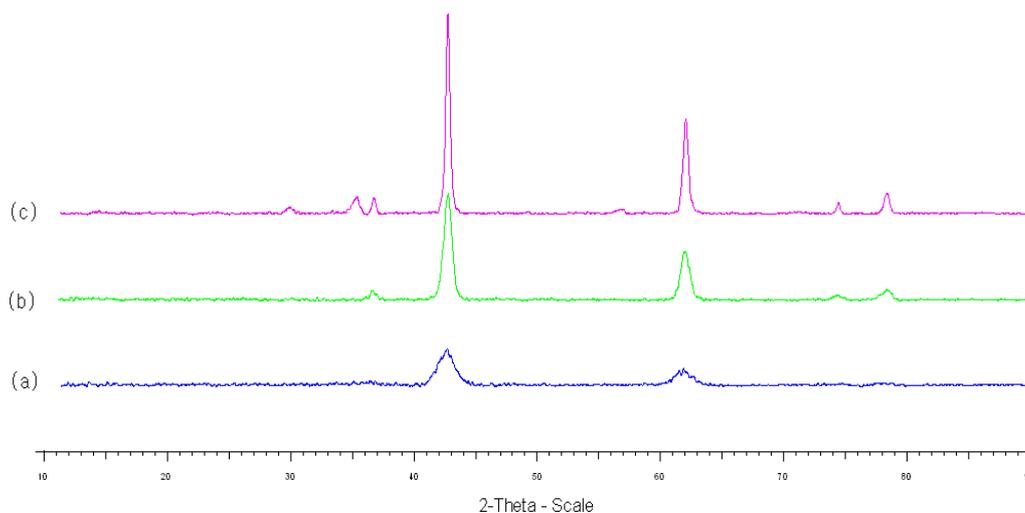


Fig.1. 주어진 온도에서 소성시킨 Fe-Mo-MgO촉매의 XRD peak (a) 550°C , (b) 650°C , (c) 750°C .

소성온도가 650°C에서 소성시킨 촉매는 Maghemite (Fe_2O_3)를 나타내는 peak가 잘 보이지 않지만, 750°C의 peak의 위치와 거의 비슷한 것으로 보아 Maghemite (Fe_2O_3)가 존재한다는 것을 예측할 수 있다. Fig.2와 Fig.3에서 Maghemite (Fe_2O_3)를 나타내는 peak들 중에 가장 intensity가 큰 42.86° (2θ에서 FWHM(반치폭)을 측정하였다. Fig.2의 FWHM은 0.629°이고, Fig.3의 FWHM은 0.372°이다. 이 값을 Sherrer방정식에 대입하여 650°C와 750°C에서 소성시킨 금속촉매의 결정 크기를 계산한 결과 650°C에서 소성시킨 촉매는 13nm, 750°C에서 소성시킨 촉매는 22nm의 직경을 가지는 것으로 나왔다.

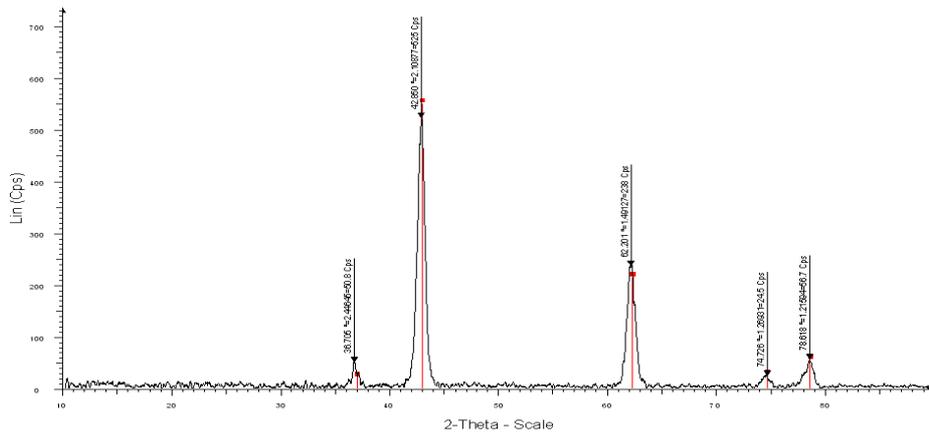


Fig.2. 650°C에서 30분동안 소성시킨 Fe-Mo-MgO 촉매의 XRD peak

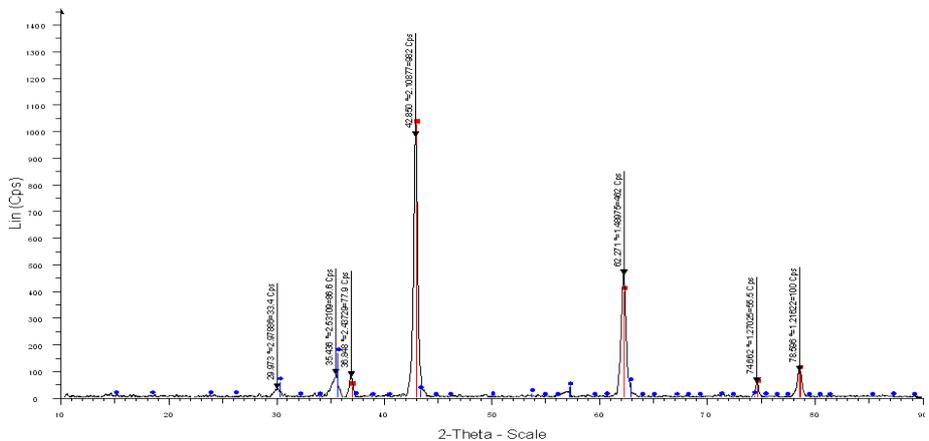


Fig.3. 750°C에서 30분동안 소성시킨 Fe-Mo-MgO 촉매의 XRD peak

Table.1 소성온도에 따른 금속 결정의 크기

Calcination Temperature (°C)	FWHM (2-Theta°)	D, average size (nm)
650	0.629	13
750	0.372	22

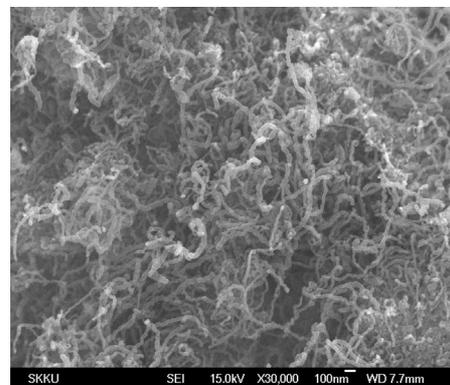


Fig.4. 550°C에서 소성시킨 Fe-Mo-MgO촉매를 사용하여 합성한 CNTs

Fig.4는 550°C에서 소성시킨 Fe-Mo-MgO 촉매를 사용하여 유동층 반응기에서 합성한 CNTs의 SEM image이다. Fig.1.에서 (a)를 보면, XRD분석을 통해서 Fe성분이 포함된 화합물을 나타내는 peak가 잘 보이지 않지만 Fig.4에서 CNTs가 합성된 것으로 보아 Fe와 Mo 성분이 화합물의 형태로 촉매 안에 포함되어 있다는 것을 알 수 있다.

Conclusion

소성온도가 금속입자의 직경의 주는 영향을 알아보기 위해, Fe-Mo-MgO촉매를 550°C, 650°C, 750°C의 온도에서 30분간 소성시키고, XRD분석을 하였다. 분석 결과 Fe가 포함된 성분을 나타내는 peak의 Intensity가 높지 않았다. 이것으로 촉매의 결정성이 좋지 않다는 것을 알 수 있었다. 650°C와 750°C에서 소성시킨 금속입자의 직경은 각각 13nm와 22nm인 것으로 계산되었다. 750°C보다 높은 온도의 범위에서 금속촉매 입자의 직경에 어떤 영향을 주는지 알아보고 일정한 온도에서 소성한 촉매를 사용하여 합성한 CNTs의 직경을 측정하여 소성온도와 CNTs 직경의 분포와의 관계를 이해하기 위한 추가실험을 할 계획이다.

References

- [1] S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 363, 603-5(1993).
- [2] Baughman R H, Zakhidov A A, and de Heer W A, Carbon nanotubes - the route toward applications, *Science*, 297, 787-92(2002).
- [3] Dekker C, Carbon nanotubes as molecular quantum wires, *Phys Today*, 52, 22-8(1999).
- [4] Fennimore AM, Yuzvinsky TD, Han WQ, Fuhrer MS, Cumings J and Zettl A, Rotational actuators based on carbon nanotubes, *Nature*, 424, 408-10(2003).
- [5] Odom TW, Huang JL, Kim P and Lieber CM, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature*, 391, 62-4(1998).
- [6] Reich S, Thomsen C and Maultzsch J, Carbon nanotubes: Basic concepts and physical graphene tubes, *Appl Phys Lett*, 60, 2204-6(1992).
- [7] Bethune DS, Kiang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J and et al, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, 363, 605-7(1993).
- [8] Yacaman MJ, Yoshida MM, Rendon L and Santiesteban JG, Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, *Appl Phys Lett*, 62, 202-4(1993).
- [9] Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J and et al, Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science*, 273, 483-7(1996).
- [10] Vander Wal RL, Ticich TM and Curtis VE, Substrate-support interaction in metal-catalyzed carbon nanofiber growth, *Carbon*, 39, 2277-89(2001).
- [11] Taenaka S, Kobayashi S, Ogihara H and Otsuka K, Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber, *J Catal*, 217, 79-87(2003).
- [12] Seungyong Son, Dong Hyun Lee, Sang Done Kim and Su Whan Sung, Effect of Inert Particles on the Synthesis of Carbon Nanotubes in a Gas-Solid Fluidized Bed Reactor, *J. Ind. Eng. Chem*, Vol.13(2), 257-264(2007).
- [13] 전학제 와 서근, 촉매개론, 제4판, 한림원, 2002.