

기-고 유동층에서 여러 카본 소스의 촉매 분해에 의한 고품질 Multi-Walled Carbon Nanotubes의 합성

손승용, 이동현*, 김상돈¹, 홍상영², 조신제², 성수환³
 성균관대학교, ¹KAIST, ²일진나노텍, ³경북대학교
 (dhlee@skku.edu*)

High-Quality Multi-Walled Carbon Nanotubes from Catalytic Decomposition of Carbon Sources in a Gas-Solid Fluidized Bed

Seung Yong Son, Dong Hyun Lee*, Sang Done Kim¹, Sang Young Hong², Shin Je Cho², Su Whan Sung³

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

서론

오늘날 CNT 합성에 있어서 가장 중요한 이슈 중의 하나는 CNT를 FED등의 전계 방출 tip 등으로 응용하기 위해 직경을 콘트롤하고 직진성을 향상시키는 것이다. CNT의 합성법 중에서 최근 유동층을 이용한 CVD 합성방법이 주목받고 있는데, 이 합성법은 반응기 내에서 촉매입자가 유동에 의해 반응 기체와 반응하는 접촉면적이 기존의 CVD법보다 훨씬 크기 때문에 CNT의 대량 합성에 아주 유리하다 [1]. 또한 유동층 CCVD법은 촉매입자를 반응가스 및 분위기 가스로 유동시켜 합성하는 방법으로서 고온에서도 담체에 의해 금속입자들이 녹아 서로 뭉쳐지는 현상을 방지할 수 있기 때문에 직경이 균일한 CNT의 합성에 더욱 유리할 것으로 기대되고 있다 [2]. 촉매상에서의 CNT의 성장을 설명하는데 diffusion model이 널리 사용되고 있다. 이 모델에 따르면 CNT의 성장은 과포화(supersaturated)된 촉매입자에서 carbon의 diffusion-driven precipitation에 의해 일어난다 [3]. 합성온도, 압력, 촉매의 사이즈뿐만 아니라 carbon source의 종류, 분위기 가스의 종류, 조촉매의 유무, 가스 조성비와 같은 합성 변수에 따라 CNT의 물성이 변화하기 때문에 이와 같은 합성 조건들을 변화시킴으로써 CNT의 직경과 길이, 직진성을 콘트롤하기 위한 시도가 많이 이루어지고 있다.

본 연구는 유동층 반응기에서 저직경의 직진성이 좋은 high quality의 CNT를 합성하고자 하며 이를 위해 서로 다른 합성온도 (873 -1173 K)에서의 각 carbon sources

(methane, ethane, ethylene, acetylene)에 따른 CNT의 물성 변화, 동일 합성 온도에서의 각 carbon source에 따른 CNT의 물성 변화, carbon source로 CH₄를 사용했을 때 반응 온도에 따른 CNT의 물성 변화, 마지막으로 촉매의 사용량에 따른 CNT의 물성 변화를 고찰하였다.

실험

실험에 사용된 반응기는 높이 1.0 m, 내경 0.05 m의 스테인레스로 제작되었고, 반응기의 최하단에 스테인레스 튜브배관이 각각 연결되어 있는데 이 배관에는 Mass Flow Controller 로 유량이 조절되는 H₂와 N₂, 그리고 CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ 가 공급된다. Carbon source를 예열시키는 하단 furnace, 반응기의 내부 온도를 반응 온도까지 상승시키는 상단 furnace, 반응도중 gas의 유속에 의해 반응기 외부로 유출되는 소량의 입자들을 걸러내기 위한 필터, 그리고 반응기에서 빠져 나오는 반응가스를 sampling 할 수 있는 sampler가 장착되어 있다. Column 내부에는 반응 온도를 일정하게 유지시키고 반응 개시부터의 내부온도 변화를 알 수 있는 thermocouple이 수직 방향으로 삽입되어 있다. 본 실험 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

본 실험에서는 총 기체 공급유량은 3000 sccm의 유량으로 고정하였고 N₂, H₂, carbon source의 유량비는 1:4:1, 촉매는 Fe/Mo/MgO를 사용하였다. 각 carbon source에서 합성된 CNT의 SEM과 TEM 이미지상에서 MATLAB program을 이용하여 CNT의 평균 직경, 그리고 agglomerate 내의 CNT의 직진율을 계산하였다.

결과 및 토론

Fe/Mo/MgO 촉매 상에서 C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₄의 분해에 의해 합성된 CNT의 TEM 이미지를 Fig. 2에 나타내었다. 각 carbon source 에 따른 CNT agglomerate의 size 와 volume expansion, I_D/I_G, 직진율을 측정하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 열 분해 온도가 높은 carbon source일수록 저직경의 CNT가 합성되었고 층팽창은 커졌으며 I_D/I_G 값은 감소하면서 직진율은 증가하는 경향을 나타내었다. 하지만 동일한 합성온도(1073 K)에서 4종류의 carbon source로 CNT를 합성한 실험에서는 C₂H₆로 합성한 CNT 생성물의 부피 팽창률과 직진성이 가장 높았으며 직경 또한 CH₄로 합성한 CNT와 거의 동일하였다. 이 조건에서는 C₂H₂로는 CNT가 거의 합성되지 않았으며 CH₄의 경우도 아주 낮은 수율을 나타내었다. Carbon은 높은 온도에서 전이금속에 대해 낮은 용해도를 가지고 있기 때문에 나노튜브의 형태로 석출된다[4]. 그러므로 동일한 촉매를 사용한 본 실험에서 carbon source에 따라 직경, CNT의 수율, 직진율이 달라지는 이유는 촉매의 물성 변화의 원인이 아니라, 반응 온도가 증가하면서 금속에 대한 carbon의 포화도가 커지기 때문에 직진성이 좋은 균일한 직경 분포의 CNT 성장이 일어난 것이라 생각된다. 그러나 열분해 온도가 낮은 carbon source의 경우는 높은 온도에서 촉매의 deactivation화가 발생하여 CNT의 합성이 어려워지고

반대로 열 분해 온도가 높은 carbon source의 경우는 낮은 온도로 인해 열분해가 잘 일어나지 않아 CNT의 합성이 어려워진다. Fig. 3은 각 carbon source로 합성한 CNT를 TGA로 분석한 그래프이다. TGA 분석 결과, C₂H₂, C₂H₄로 합성된 생성물은 결정성이 좋지 않은 CNT가 많이 포함되어 있었고 C₂H₆로 합성된 생성물은 비정질 carbon particle, 결정성이 좋지 못한 CNT와 결정성이 좋은 CNT가 혼재되어 있는 양상을 나타내었다. 반면에 CH₄로 합성된 생성물은 결정성이 좋은 CNT의 비율이 높은 것을 나타내었으며 이 같은 사실은 Fig.4의 Raman 그래프에서 비정질 carbon을 나타내는 D peak (1250 cm⁻¹)과 결정성 CNT를 나타내는 G peak (1580 cm⁻¹)의 피크의 비를 통해서도 확인할 수 있었다.

결론

Fe/Mo/MgO 촉매를 사용하였을 때 873 - 1173 K에서 carbon source에 따라 합성된 CNT의 직경에는 많은 차이가 있었는데 C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₄의 순서로 CNT의 평균 직경이 작아지고 직진율은 향상되었다. C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆으로 합성된 CNT 생성물에는 carbon nanotubes보다 비정질 carbon particle의 함량이 더 많았지만 CH₄의 경우는 I_D/I_G 값이 0.6으로 결정성 CNT의 함량비가 훨씬 높았다. 동일한 합성온도 (1073 K)에서 각 carbon source별로 CNT를 합성한 경우는 C₂H₆으로 합성한 CNT의 직진성이 가장 좋았고 CH₄과 동일한 수준의 저직경 CNT가 합성되었다.

참고문헌

1. Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, and A. Züttel, *Diamond and Related Materials*, **12**, 780 (2003).
2. Y. L. Li, I. A. Kinloch, S. P. Shaffer, J. F. Geng, B. Johnson and A. H. Windle, *Chemical Physics Letters*, **384**, 98 (2003).
3. S. Honda, Y. G. Beak, K. Y. Lee, T. Ikuno, J. T. Ryu, S. Ohkura, M. Katayama, K. Aoki, T. Hirano and, K. Oura, *Thin Solid film*, **464-465**, 290 (2004).
4. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Avouris, Springer, New York, 32 (2001).

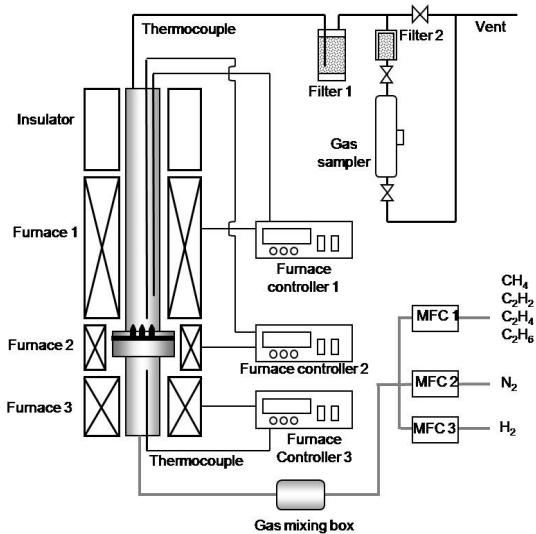


Fig. 1. 유동층을 이용한 CNT합성장치의 개략도

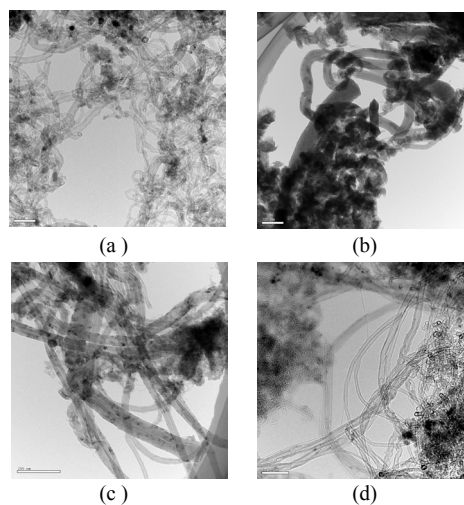


Fig. 2. 873 - 1073 K에서 (a) C₂H₂, (b) C₂H₄, (c) C₂H₆, (d) CH₄로 합성한 CNT의 TEM이미지.지.

Table 1. 각 carbon source로 합성한 CNT 생성물의 CNT agglomerate size, volume expansion, I_D/I_G, S_{BET} (m²/g) 그리고 agglomerate 내의 CNT의 alignment ratio 결과. (Reaction temperature : 873 K - 1173 K, Reaction time : 120 min, N₂/H₂/Carbon source : 1/4/1, total gas flow rate : 3000 sccm)

Carbon source	Agglomerate Size (μm)	Volume expansion (%)	I _D /I _G	S _{BET} (m ² /g)	Alignment ratio (LS/D)
C ₂ H ₂ (873 K)	118.96	250	1.20	68.74	7.22
C ₂ H ₄ (923 K)	280.23	425	1.47	231.26	8.02
C ₂ H ₆ (1023 K)	165.13	125	1.14	116.54	11.56
CH ₄ (1173 K)	290.72	275	0.60	273.85	16.28

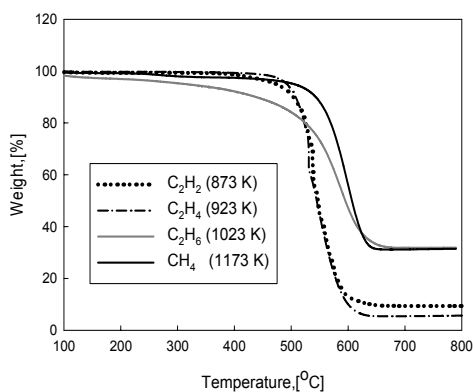


Fig. 3. 각 carbon source에서 합성된 CNT의 TGA결과 (Reaction temperature : 873 K - 1173 K)

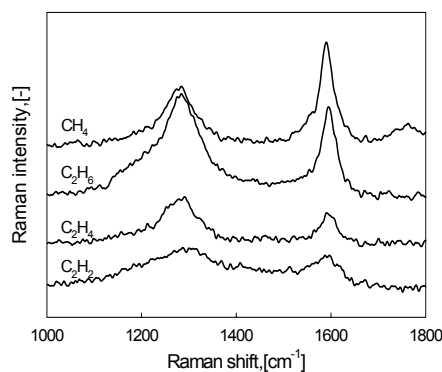


Fig. 4. 각 carbon source에서 합성된 CNT의 Raman 결과 (Reaction temperature : 873 K - 1173 K)