

Co-Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 제조 조건이 유동층 반응기에서 합성한 탄소나노튜브의 특성에 주는 영향

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

The effect of preparative conditions of Co-Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on the properties of carbon nanotubes synthesized in fluidized bed reactor

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

### Introduction

구조적인 특성에 기인하는 우수한 물성을 가진 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)는 전자, 재료, 기계 등의 다양한 분야에 응용할 수 있는 잠재력을 인정받았다[1-4].

Laser-ablation, Electric-arc-discharge, Chemical Vapour Deposition(CVD)을 포함하여 여러 가지방법으로 CNTs의 합성이 가능하다[5-7]. 하지만 CNTs의 높은 가격은 상용화에 장애 요소가 되고 있고 가격 경쟁력을 위하여 CNTs의 대량생산에 관한 연구가 이루어지고 있다. 유동층 반응기를 이용한 CCVD 방법은 연속공정이 가능한 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다. Wang 등[8]은 유동층 반응기가 간단하고 저렴하게 multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)를 합성할 수 있다고 발표하였다. Son 등[9]은 carbon source로 methane (CH<sub>4</sub>), acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)을 사용하여 기체-고체 유동층 반응기에서 MWCNTs를 합성한 실험에서 methane을 사용하였을 때, 저직경, 고결정성의 MWCNTs가 성장되었다고 발표하였다. Zhang 등[10]은 유동층 반응기를 이용하여 CCVD방법으로 CNTs를 합성할 때 Fe/MgO 촉매를 사용하였는데 Fe의 함량(0.5-15wt%)에 따라 SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs가 선택적으로 성장한다고 발표하였다.

CCVD방법에서 촉매는 CNTs의 물성을 조절하는데 많은 영향을 준다. 주로 촉매는 촉매 활성을 담당하는 전이금속(Co, Fe, Ni)이나 혼합금속(Co-Fe, Fe-Ni, Co-Ni)과 촉매의 기계적 강도의 향상과 비표면적의 증가를 위한 다공질의 지지체(MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>)로 구성된다. 지지체 표면위에 촉매 활성을 띄는 전이금속 입자의 크기와 균일하게 분산된 정도에 따라 합성된 CNTs의 직경, 수율이 변화된다. CNTs의 합성은 고온에서 이루어지기 때문에 전이금속의 입자끼리 뭉쳐져 큰 입자를 형성하게 되는데, 지지체와 전이금속 입자의 상호작용이 강할수록 전이금속 입자의 이동을 방해하여 큰 입자의 형성이 적어진다[11]. 전이금속의 함량이 증가할수록 지지체 표면위에 전이금속 입자의 양이 증가하여 CNTs의 수율과 직경이 증가한다[12-14].

본 연구에서는 유동층 반응기를 이용하여 CCVD방법으로 탄소나노튜브를 합성할 때 사용되는 Co-Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 제조조건[metal loading (Co+Fe+Mo), metal molar ratio (Co/Fe), additive mass ratio (g<sub>CA</sub>/g<sub>cat</sub>)]에 따라 carbon yield의 변화와 합성된 탄소나노튜브 형상의 변화를 관찰하였다.

### Experimental

CNTs 합성에 사용하는 Co-Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 combustion방법으로 제조하였다. 총 전이금속(Co+Fe+Mo)의 함량은 30-70wt%, metal molar ratio(Co/Fe)는 1-5가 되도록 Cobalt(II) nitrate (97.0%, SAMCHUN), iron(III) nitrate (98.0%, DUKSAN), ammonium molybdate

(98.0%, DAEJONG), Aluminum nitrate(98.0%, SAMCHUN)를 각각 정량하여 60ml의 증류수에 녹였다. 이론적 계산을 바탕으로 촉매의 질량이 10g이 되는 것을 기준으로 시료의 양을 결정하였다. Combustion방법에서 연료로 사용되는 Citric acid (99.5%, DUKSAN)와 촉매의 mass ratio가 0-0.6(g<sub>CA</sub>/g<sub>cat</sub>) 이 되도록 정량하여 첨가하였다. 각각의 조건에서 제조한 혼합용액을 550℃의 온도에서 30분간 연소시켰다. 연소과정 중에 시료에 포함되어 있는 C, H, N 성분은 기체상태로 날아가고 최종적으로 powder상태의 촉매를 얻을 수 있다.

제조한 촉매 중에서 45-150µm 크기의 촉매 2g을 사용하여 직경 0.05m이고 높이 1.0 m인 유동층 반응기 (Fig. 1)에서 CNTs를 합성하였다. 유동층 반응기의 specification은 이전의 Son 등[9]이 설명하였다. 기체 분산관은 bubble cap type을 사용하였고 carbon source는 가격이 저렴한 액화석유가스(LPG)를 사용하였다. 반응기 내부의 공기를 제거하기 위해 N<sub>2</sub>를 공급하다가 반응기 내부의 온도가 750℃에 도달하면 LPG와 H<sub>2</sub>를 각각 1500cm<sup>3</sup>/min씩 넣어주면서 1시간동안 CNTs를 성장시켰다. 생성물의 수율은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Carbon yield(g/g}_{\text{cat}}) = \frac{M_p - M_c}{M_c} \quad (1)$$

M<sub>p</sub>는 생성물의 질량이고, M<sub>c</sub>는 반응하기 전에 넣어준 촉매의 질량이다. Field emission scanning electron microscopy(FE-SEM;JSM-7500F, JEOL)을 이용하여 합성된 CNTs의 형상을 관찰하고 140가닥의 직경을 측정하여 직경분포와 평균직경을 얻었다.

**Results and discussion**

Fig. 2는 metal loading에 따른 carbon yield의 변화를 다른 연구자들의 결과와 비교하여 semilog plot을 하였다. 본 연구에서 metal loading이 30-70wt%로 증가할 때 carbon yield는 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 실험 범위가 다른 타 연구자들의 결과에서도 확인할 수 있었다. 촉매 조성 중 전이금속의 역할은 탄소나노튜브가 성장할 수 있는 핵을 제공하는 것이다. 이런 전이금속의 함량이 높아지면서 carbon yield가 증가하였다.

Carbon yield는 metal loading외에도 CNTs의 반응온도와 carbon source의 종류에 영향을 받는다. Son 등[9]은 1073-1223K의 온도범위에서 다양한 carbon source(CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)를 사용하여 MWCNTs를 합성하였다. 반응온도가 1073K인 조건에서 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub> 중에서 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 carbon conversion이 가장 높았고, CH<sub>4</sub>의 경우에는 1223K에서 가장 높은 carbon conversion을 보인

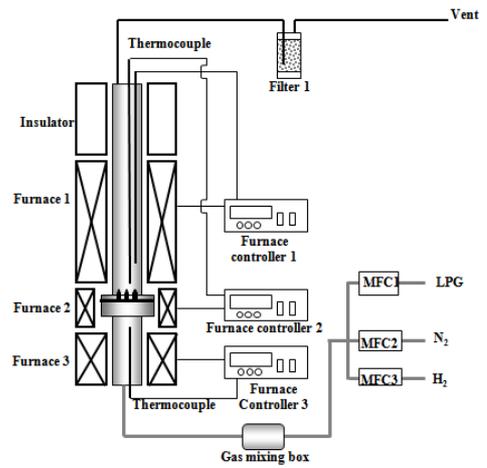


Fig. 1 Schematic diagram of fluidized bed reactor which used at synthesis of CNTs.

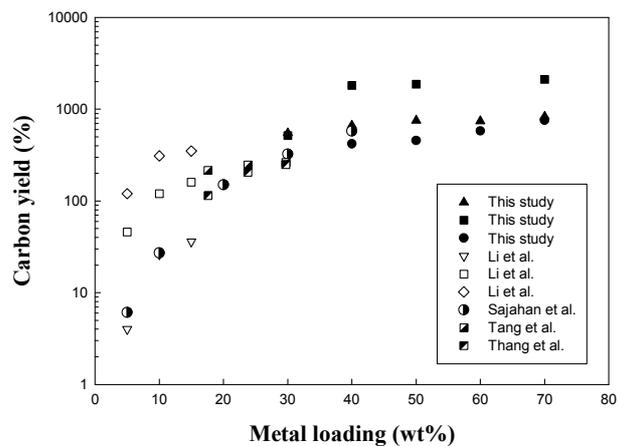
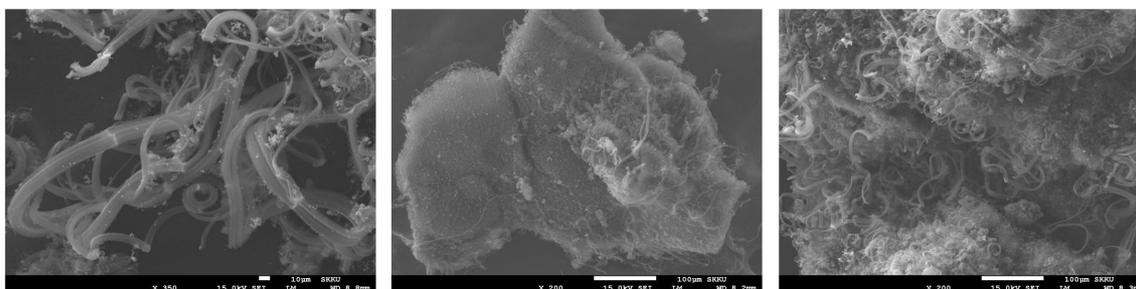


Fig. 2 The effect of the metal loading on the carbon yield; Table 1 shows the experimental conditions used in various studies.

Table 1 The conditions of the prepared catalyst and synthesized CNTs in various studies.

Ref.	Catalyst		Metal loading [wt%]	Co/Fe molar ratio	Additives [g <sub>CA</sub> /g <sub>cat.</sub> ]	Prepared method of catalyst	Carbon source	Catalyst loading [g]	Gas feed rate [sccm]	Reac. Temp. [K]	Reac. time [min]	Symbol
	Metal	Support										
This study	Co FeMo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30-70	1	CA[0]	<sup>a</sup> Com	LPG	2	1500	1023	60	■
			30-70	1	CA[0.60]	<sup>a</sup> Com	LPG	2	1500	1023	60	▲
			30-70	5	CA[0]	<sup>a</sup> Com	LPG	2	1500	1023	60	●
Li et al. [16]	Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-15	-	N	<sup>b</sup> Co	CH <sub>4</sub>	0.05	60	723	60	▽
			5-15	-	N	<sup>b</sup> Co	CH <sub>4</sub>	0.05	60	823	60	□
Shajahan et al.[17]	CoMo	MgO	5-40	-	N	<sup>c</sup> Imp	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.02	10	1073	30	●
Tang et al.[18]	CoMo	MgO	17-30	-	CA[2.30]	<sup>a</sup> Com	CH <sub>4</sub>	0.2	50	1273	2	▣
			12-22	-	CA	<sup>a</sup> Com	CH <sub>4</sub>	0.2	50	1273	2	▤

<sup>a</sup>Com : combustion, <sup>b</sup>Co : co-precipitation, <sup>c</sup>Imp : impregnation  
CA : citric acid

Fig. 3 The SEM image of CNTs synthesized using Co-Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fluidized bed reactor.;

다고 발표하였다.

본 실험에서 metal loading(Co+Fe+Mo)을 70wt%, additive mass ratio( $g_{CA}/g_{cat}$ )을 0.60으로 고정하고 metal molar ratio(Co/Fe)을 1-5로 증가시키면서 제조한 촉매를 이용하여 유동층 반응기에서 탄소나노튜브를 합성하였을 때 carbon yield는 2113%-1244%로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 Fig. 1에서도 확인할 수 있다. Additive mass ratio( $g_{CA}/g_{cat}$ )가 0이고 metal loading(Co+Fe+Mo)이 증가함에 따라 metal molar ratio(Co/Fe)가 1인 조건이 5인 조건보다 높은 carbon yield를 나타내었다.

또한 metal loading(Co+Fe+Mo)을 70wt%, metal molar ratio(Co/Fe)을 1로 고정하고 additives mass ratio가 0-0.60으로 증가시켰을 때, carbon yield는 835-2113%으로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 이유는 촉매의 제조과정에서 찾을 수 있다. Citric acid를 포함한 혼합수용액은 823K의 온도에서 30분간 연소과정을 거치면서 C, N, H 성분은 기화되어 날아가고 기공이 형성된다. 기공의 형성은 촉매의 비표면적을 증가시키고 이는 CNT성장에 필요한 핵이 형성되는 면적의 증가를 의미한다.

Fig. 3은 촉매 내, metal loading(Co+Fe+Mo)의 증가에 따른 합성된 탄소나노튜브의 형상 변화를 나타내는 SEM image이다. Metal molar ratio(Co/Fe)는 1, additives mass ratio( $g_{CA}/g_{cat}$ )는 0.60으로 고정한 조건에서 metal loading(Co+Fe+Mo)이 30wt%, 40wt%, 50wt%로 증가하면서 cotton type의 비율이 증가하는 모습을 확인할 수 있다.

## Conclusion

본 연구에서 유동층 반응기를 이용하여 저직경의 MWCNTs를 높은 수율로 얻을 수 있는 Co-Fe-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매 제조 조건에 관한 연구를 수행하였다. Metal loading(Co+Fe+Mo)과

citric acid의 촉매 대비 질량이 증가할수록 metal molar ratio(Co/Fe)가 감소할수록 carbon yield는 증가하는 경향을 보였다. 이 밖에도 carbon yield에 영향을 주는 요인으로 carbon source의 종류, gas(carbon source) feed rate, 합성온도, 합성시간 등이 있지만 metal loading 과 citric acid의 촉매 대비 질량이 다른 요인들에 비하여 큰 영향을 주는 것을 확인하였다. Metal loading(Co+Fe+Mo)이 증가하면서 bundle type과 cotton type 중에서 cotton type의 비율이 증가하는 모습을 확인하였다.

### References

- [1] Iijima S. and Ichihashi T., 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] 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).
- [6] Yacaman MJ, Yoshida MM, Rendon L and Santiesteban JG, Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, *Appl Phys Lett*, **62**, 202-4(1993).
- [7] 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).
- [8] Wang Y., Wei F., Luo G., Yu H., and Gu G., The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor, *Chemical Physics Letters*, **364**, 568-572 (2002)
- [9] Son S. Y., Lee Y., Won S., Lee D. H., Kim S. D., and Sung S. W., High-Quality Multiwalled Carbon Nanotubes from Catalytic Decomposition of Carbonaceous Materials in Gas-Solid Fluidized Beds, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 2166-2175 (2008)
- [10] Zhang Q., Zhao M., Huang J., Qian W., and Wei, F., Selective Synthesis of Single/Double/Multi-walled Carbon Nanotubes on MgO-Supported Fe Catalyst, *Chinese Journal of Catalysis*, **29**, Issue 11 (2008)
- [11] R.L. Vander Wal, T.M. Ticich, V.E. Curtis, Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth, *Carbon*, **39**, 3377-3389(2001)
- [12] Mauron Ph., Emmenegger Ch., Sudan P., Wenger P., Rentsch and S., Züttel A. Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO, *Diamond and Related Materials*, **12**, 780-785(2003)
- [13] Li H., Shi Ch., Du Xi., He Ch., Li J., and Zhao N., The influences of synthesis temperature and Ni catalyst on the growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition, *Mater. Lett.*, **62**, 1472-1475(2008)
- [14] Jeong H.J., An K.H., Lim S.C., Park M.S., Chang J.S., Park S.E., Eum S.J., Yang C.W., Park C.Y., and Lee Y.H., Narrow diameter distribution of singlewalled carbon nanotubes grown on Ni-MgO by thermal chemical vapor deposition, *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 263-268(2003)
- [15] Cheung C.L., Kurtz A., Park H., and Lieber C.M., Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2429-2433(2002)