

자기촉매 특성을 이용한 탄소나노튜브의 연소합성 연구

우상길[†]·홍영택^{*}·권오채^{**}

Combustion synthesis of carbon nanotubes using their self-catalytic behavior

Sang Kil Woo, Young Taek Hong and Oh Chae Kwon

Key Words: Combustion synthesis(연소합성), CNTs(탄소나노튜브), Double-faced wall stagnation flow burner(양면정체유동버너), Self-catalytic behavior(자기촉매 거동)

Abstract

Self-catalytic behavior of combustion-synthesized carbon nanotubes (CNTs) is evaluated using a double-faced wall stagnation flow burner with a CNT-deposited stainless steel plate wall. CNT formation is observed using field-emission scanning and transmission electron microscopies and Raman spectroscopy. A self-catalytic behavior of multi-walled CNTs (MWCNTs) shows the enhanced ratio of channel diameter to tube wall thickness and the enhanced intensity ratio of G-band to D-band in Raman spectroscopy, implying that the quality of metal-catalytic, flame-synthesized MWCNTs can be much improved via a CNT self-catalytic flame-synthesis process. Thus, using a DWSF burner through the self-catalytic process has potential in mass production of CNTs having much improved quality.

1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNT)는 구조적 특이성으로 인해 우수한 기계적, 전기적 성질을 갖기 때문에 이에 대한 기초연구가 활발하게 진행되어 왔으며,⁽¹⁾ 최근 CNT의 대량 생산에 대한 관심이 높아짐에 따라 연소를 이용한 CNT를 합성하는 연구가 증가하고 있다.⁽²⁻⁵⁾

이들 화염을 이용한 CNT 합성에 대한 선행연구에서는 다양한 형태의 화염이 각각의 장점으로

제시되어 왔으나, 화염 내 위치에 따른 합성된 CNT의 구조특성 등 화염에 의한 CNT 합성에 대한 기초연구에 제한되어 있기 때문에 연소를 이용한 방식의 가장 큰 잠재성이 CNT의 대량 생산이라는 점을 고려하여 대량생산에 직접 적용 가능한 방법에 대한 연구가 필요하다. 이에 본 논문의 저자들은 합성 과정에서의 열손실을 최소화하고 대량의 CNT를 합성할 수 있는 실용적 방법으로 선행 연구에서 양면정체유동(double-faced wall stagnation flow, DWSF) 버너의 사용을 제시한 바 있다⁽⁶⁾.

전통적인 CNT 합성방법 또는 화염을 이용한 CNT 합성방법에 대한 연구는 대부분 여러 종류의 금속촉매를 사용하여 생성되는 탄소나노물질의 특성을 다루고 있으나, CNT의 성장 메커니즘은 여러 가지 제안에도 불구하고 명확하게 규명되지 않은 상태이다. CNT 합성시 탄소(C_m)와 금속 종의 생성과 침착이 거의 동시에 이루어지고

† 성균관대학교 대학원 기계공학과
E-mail : wooday2@naver.com
TEL : (031)290-7917 FAX : (031)290-5889

* 회원, 성균관대학교 대학원 기계공학과

** 회원, 성균관대학교 기계공학부

C_n 대 금속의 원자 비율이 50 이상이기 때문에 C_n 과 금속 간의 상호작용보다는 C_n 간의 상호작용 가능성이 더 높을 것으로 예측되는 반면 침착된 C_n 의 80% 이상이 CNT로 결합될 수 있다는 사실은 CNT 합성 시 금속입자에 의한 촉매작용 뿐 아니라 밀집된 탄소화학종간의 상호작용이 일종의 촉매 역할을 한다고 볼 수 있다는 점에 착안하여 Zhu 등은 다중벽 CNT의 자기촉매특성을 이용하여 CNT를 합성하는 방법을 제시하였다⁽⁷⁾.

본 연구에서는 DWSF 버너를 사용하여 CNT를 대량 합성하되, 금속촉매와 함께 CNT를 촉매로 사용하는 CNT의 자기촉매 특성을 이용하여 CNT를 합성하는 새로운 화염 합성방법을 제안하고 이러한 방법이 합성되는 CNT의 품질을 향상시킬지에 대한 검증 및 이에 대한 화염의 스트레치율의 효과를 고찰하고자 한다.

2. 실험 장치 및 방법

실험 장치는 Fig. 1과 같이 DWSF 버너, CNT가 합성되는 양면이 금속촉매 또는 CNT로 코팅된 정체벽면, 버너 및 벽면 위치조절부, 혼합기 공급부, 온도 측정 열전대, 화염 관찰 카메라 등으로 구성된다.

혼합기의 당량비 ϕ 와 노즐 분사속도 V 를 독립적으로 조절하여 각 실험조건을 획득하기 위해서 최대 측정범위에서 $\pm 1\%$ 의 오차율을 갖는 질량유량계(Aera: 2, 4 slm)를 사용하여 상부와 하부의 노즐로 혼합기를 공급하였다. 상부와 하부의 노즐은 출구에서 완전히 발달된 유동을 얻기 위해 노즐 길이와 직경의 비가 100인 내경 3 mm의 스테인리스 스틸(SS-304) 관을 사용하였고 연속적인 실험에 의한 노즐 출구의 온도변화와 과열을 방

지하기 위한 수냉식 냉각튜브가 부착된 형태로 설계하였다.

화염 안정화 범위 내에서 노즐 출구 속도 또는 정체벽과 노즐 출구의 사이의 거리를 변화시키면서 화염의 스트레치율을 조절하였다. 화염의 스트레치율은 다음과 같이 정의된다.

$$\kappa = V/s \quad [s^{-1}] \quad (1)$$

여기서 s 는 정체벽과 노즐 출구 사이의 거리이고 V 는 혼합기의 노즐 출구 분사속도이다. DWSF 버너를 이용한 CNT 합성에 대한 화염 스트레치율의 영향을 조사하기 위하여 다양한 예비실험을 통해 튜브와 정체벽면 사이의 거리를 6 mm로 고정하고 상하부 정체벽면 분사속도의 비를 2.3으로 결정하였다.

예혼합기 연료로는 예비실험을 통해 수트(soot)의 precursor이고 C/H비가 높기 때문에 CNT 합성에 유리할 것으로 예상되는 에틸렌(C_2H_4)을 사용하고 촉매 벽면의 온도조절이 필요하여 희석가스로 질소(N_2)를 사용하였다. CNT 합성온도 측정을 위해 촉매벽면 및 기체상 온도를 R-type 열전대 사용하여 측정하였다. 실험에 사용된 양면정체유동 버너에서 화염은 각각 상부와 하부의 노즐을 통하여 분사된 희석된 연료-공기의 예혼합기를 정체벽의 양면 위에서 점화함으로써 생성된다(Fig. 1의 사각형 내 그림 참조).

정체벽은 두께가 1.0 mm 이고 직경이 44.0 mm 인, 니켈 또는 CNT가 코팅된 스테인리스 스틸 재질의 디스크를 사용하였다. 자기촉매용으로 사용하기 위한 CNT 합성을 위해서 정체벽면은 니켈(Ni)을 무전해도금방식으로 코팅하였다.⁽⁸⁾

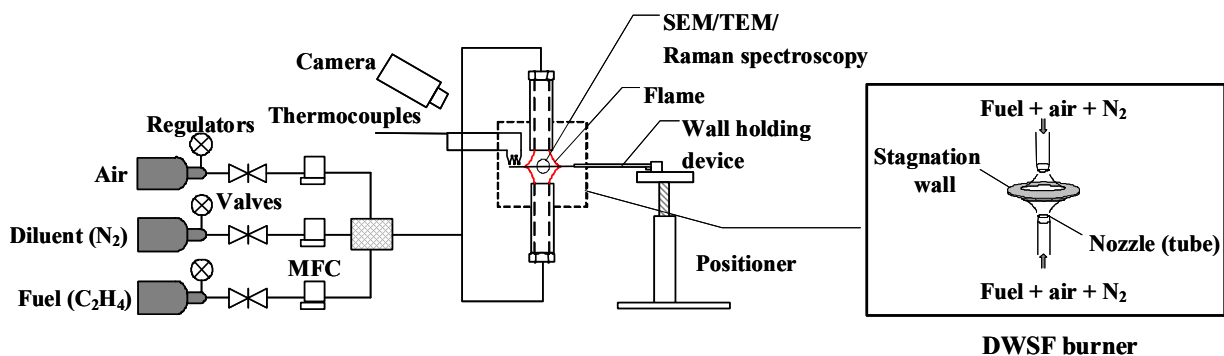


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus for the CNT synthesis.

CNT의 자기촉매 효과를 확인하기 위하여 DWSF 버너를 이용한 CNT 화염합성 실험 연구를 통해 획득한 데이터를 이용하여⁽⁶⁾ CNT 촉매를 자체 생산, 재합성에 사용하였다. 금속촉매인 니켈을 이용하여 정체벽면 위에서 합성된 CNT를 질산(20%wt)과 염산(30%wt)의 수용액에서 약 30분 정도 반응시켜 니켈을 분리, 정제하였다 (Fig. 2). 정제, 분리된 CNT를 정체벽인 일반 스테인리스 스틸(SUS304) 재질의 직경 44.0 mm이고 두께 1.0 mm 인 디스크에 증착시켰다. 예비실험을 통하여 촉매인 니켈이 코팅되지 않은 스테인리스 스틸 기관에서는 금속촉매 실험과 동일한 실험 조건에서 CNT가 합성되지 않는 것이 확인되었으므로 정제된 CNT가 증착된 정체벽면 위에서 새로운 CNT가 합성된다면 이는 CNT의 자기촉매 효과에 의한 것이라 판단된다. 각 촉매가 코팅된 정체벽에 대해 화염의 노출시간은 충분한 CNT 성장을 위하여 1분에서 5분까지 변화시키며 CNT의 합성 실험을 하였다. 재현성을 확인하기 위해 모든 실험 조건에서 5회에 걸쳐 반복 실험을 수행하였다.

실험을 통해 획득된 탄소나노물질의 구조특성 분석과 합성된 CNT 구조의 균질성 등 CNT의 품질 평가를 위해 FE-SEM과 FE-TEM을 사용하였다. 주로 SEM을 통해 예비관찰을 수행하고 분석 결과에 따라 선택된 조건에 대한 TEM 분석을 수행하였으며, SEM 및 TEM 분석결과에 따라서 CNT 구조로부터 성분분석을 통해 산소원자(O) 농도와 금속(벽면의 성분인 철(Fe), Ni 등) 농도의 상호관계 등을 분석할 필요가 있어 Raman spectrum 분석 장비를 이용하여 측정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

DWSF 버너를 이용한 CNT 화염 합성의 다양한 실험적 연구결과⁽⁶⁾를 바탕으로 결정된 합성안 정영역 내의 조건에서 CNT의 자기촉매 효과를 통한 CNT의 품질향상이 가능한지 여부와 자기촉매 화염합성 시 스트레치율의 변화에 따른 CNT 특성의 변화를 확인하기 위한 실험을 수행하였다.

3.1 자기촉매 효과를 이용한 CNT의 화염합성

Fig. 3은 금속(니켈) 촉매를 사용하여 합성된 CNT를 정제하여 자기촉매 화염합성 실험에 사용되는 정체벽 기관에 CNT를 증착시킨 결과를 보여주고 있다. (a)는 $\phi = 1.7$, 혼합기의 상부노즐 분사속도 $V_u = 6.5 \text{ m/s}$ ($\kappa_u = 1083 \text{ s}^{-1}$), 혼합기의 하부노즐 분사속도 $V_l = 2.8 \text{ m/s}$ ($\kappa_l = 471 \text{ s}^{-1}$), 혼합기의 연료를 제외한 가스 중 산소의 몰분율 $X_{O_2} = 0.129$ 인 조건에서 양면정체유동 버너를 사용하여 실험하였을 때 상부 정체벽 디스크의 중심으로부터 반경방향으로 17 mm인 지점에서 기존의 금속촉매로 합성된 CNT를 FE-SEM으로 촬영한 결과이고 (b)는 (a)의 CNT를 질산과 염산의 수용액에 정제하여(Fig. 2 참조) 스테인리스 스틸의 정체벽 기관에 증착시킨 후 FE-SEM으로 촬영한 결과이다. 증착과정의 결과로 정제되지 않은 (a)의 CNT에 비해 (b)의 CNT가 낮은 밀도로 나타나고 있지만 (a)에서 관찰되는 CNT의 불순물과 금속 촉매 등의 이물질이 제거되었고 보다 깨끗한 형상의 CNT가 관찰되고 있다.

Fig. 4는 자기촉매와 금속(니켈)촉매 실험에서

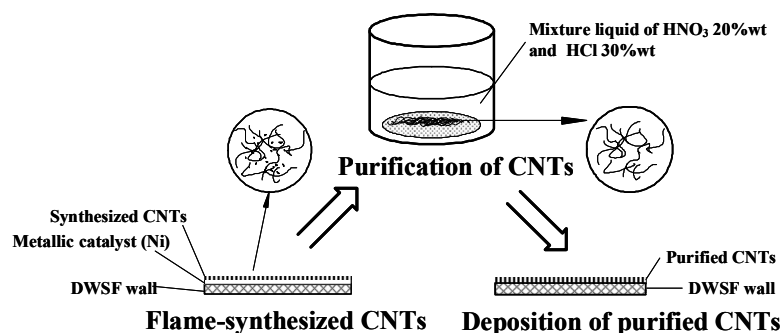


Fig. 2 Process of catalyst CNT deposition on the plate of DWSF burner for self-catalytic synthesis.

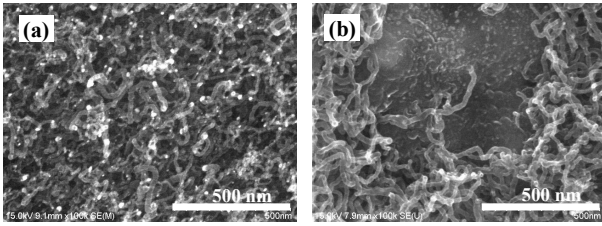


Fig. 3 FE-SEM images of (a) the unpurified CNTs formed at $r_u = 17$ mm on the top surface of a DWSF burner (premixed $C_2H_4/O_2/N_2$ flame: $\phi = 1.7$, $V_u = 6.5$ m/s, $V_l = 2.8$ m/s ($\kappa_u = 1083$ s⁻¹ and $\kappa_l = 471$ s⁻¹) and $X_{O_2} = 0.129$) and (b) the purified CNTs.

정체벽 윗면에 합성된 CNT 특성을 비교 분석한 결과를 보여주고 있다. (a)는 Fig. 3과 동일한 혼합기를 사용하여 $V_u = 5.3$ m/s, $V_l = 2.3$ m/s, $s = 6.0$ mm ($\kappa_u = 880$ s⁻¹, $\kappa_l = 377$ s⁻¹)인 분사조건에서 니켈촉매를 이용하여 합성된 Fig. 3의 CNT를 촉매로 사용하여 상부 정체벽 디스크의 중심으로부터 반경방향으로 17 mm인 지점에서 합성된 CNT의 FE-SEM 및 FE-TEM 형상과 Raman spectrum을 보여주고 있고 (b)는 동일한 분사조건에서 금속 촉매로 합성된 CNT를 보여주고 있다.

Fig. 4 (a)와 (b)에서 관찰되는 CNT의 FE-SEM 형상을 비교하면 자기촉매에 의해 합성된 CNT는 비록 금속촉매를 사용하여 합성된 CNT에 비해 적은 양의 CNT가 합성된 결과를 보여주지만 이는 전술한 바와 같이 증착된 CNT의 밀도가 낮은 데 기인한 것이다. 반면 Fig. 3 (b)의 정제된 자기촉매용 CNT에 비하여 자기촉매에 의해 직경이 크고 직선 형태의 많은 양의 CNT가 합성되었음을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 탄소입자만의 상호작용에 의하여 CNT가 합성되었음을 알 수 있으며 CNT의 자기촉매효과가 화염합성에서 적용가능 하다는 것을 알 수 있다. Fig. 4 (a)에서는 자기촉매에 의해 합성된 CNT만이 관찰되는 것에 비하여 (b)에서는 합성에 작용한 금속촉매 입자들이 함께 관찰되고 있다. 또한 금속촉매에 의해 합성된 CNT의 Raman spectrum에서는 정상적인 흑연층을 나타내는 G-band 영역보다 손상된 흑연층을 나타내는 D-band 영역이 상대적으로 높게 나타나고 있다. 이에 비해 자기촉매에 의해

합성된 CNT의 Raman spectrum에서는 G-band 영역이 D-band 영역보다 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 자기촉매효과를 이용하여 합성된 CNT의 품질이 금속촉매를 사용한 것에 비하여 상당히 향상된 것으로 보인다. Fig. 4는 또한 TE-TEM 형상을 보여주고 있는데 자기촉매에 의해 합성된 CNT (a)의 경우 금속촉매에 의해 합성된 CNT (b)에 비해 CNT의 벽면 두께 대비 채널의 직경비가 증가함을 관찰할 수 있다. TEM 형상을 통해서도 자기촉매 특성을 이용할 경우 CNT의 품질이 향상됨을 알 수 있다. 또한 Fig. 4의 조건에서 금속촉매를 사용한 CNT 합성 시 화염의 노출시간이 3~5분이었는데 자기촉매 효과를 사용한 화염의 노출시간은 3분미만으로 단축되었다.

본 실험에서 금속촉매를 사용한 화염합성에 비해 자기촉매를 사용한 화염합성의 CNT의 합성량이 낮게 나왔지만 이는 단순한 정제와 증착방법을 사용하여서 촉매로 사용한 CNT가 금속촉매에

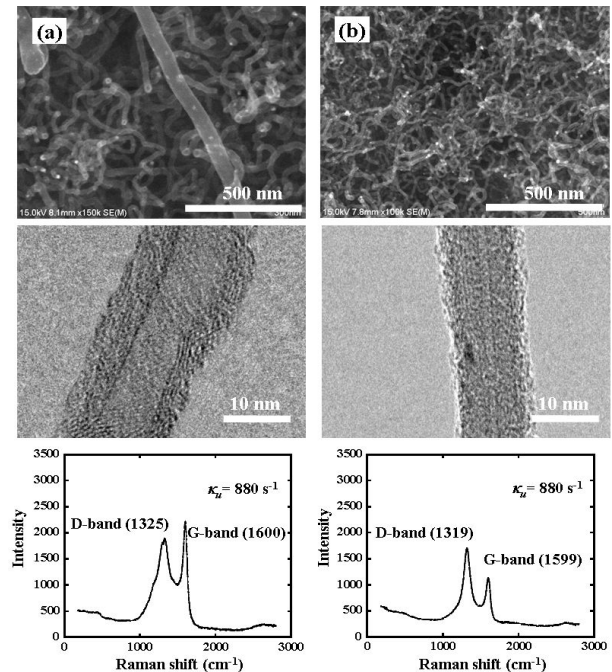


Fig. 4 FE-SEM and FE-TEM images and Raman spectra of (a) the self-catalytic, flame-synthesized CNTs and (b) the Ni-catalytic, flame-synthesized CNTs formed at $r_u = 17$ mm on the top surface of a DWSF burner (the same mixture as in Fig. 3): $V_u = 5.3$ m/s and $V_l = 2.3$ m/s ($\kappa_u = 880$ s⁻¹ and $\kappa_l = 377$ s⁻¹).

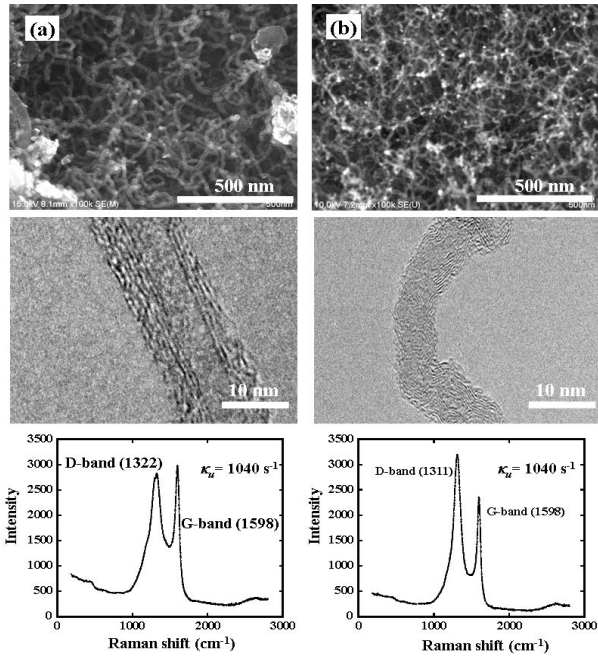


Fig. 5 FE-SEM and FE-TEM images and Raman spectra of (a) the self-catalytic, flame-synthesized CNTs and (b) the Ni-catalytic, flame-synthesized CNTs formed at $r_u = 17$ mm on the top surface of a DWSF burner (the same mixture as in Fig. 3): $V_u = 6.2$ m/s and $V_l = 2.7$ m/s ($\kappa_u = 1040$ s⁻¹ and $\kappa_l = 446$ s⁻¹).

비하여 매우 낮은 밀도로 정체벽에 증착되었기 때문이다. 만약 금속 촉매와 비슷한 밀도로 CNT를 증착할 수 있다면 금속촉매보다 높은 수율을 가지는 비교적 고품질의 CNT의 합성이 가능할 것으로 보인다. 또한 자기촉매를 사용한 CNT의 화염합성 시간이 금속촉매를 사용한 화염합성 시간보다 낮게 나타나므로 자기촉매를 사용한 CNT의 합성이 금속촉매를 사용한 것보다 연료의 손실이 적고 CNT의 대량생산에 더욱 유리할 것으로 판단된다.

3.2 자기촉매 효과를 이용한 CNT의 화염합성에서 화염 스트레치율의 영향

화염의 스트레치율에 따른 CNT의 자기촉매 효과의 변화를 확인하기 위한 실험을 수행하였고 그 결과가 Fig. 5에 제시되었다. Fig. 5 (a)는 Fig. 3과 동일한 혼합기를 사용하여 $V_u = 6.2$ m/s, $V_l = 2.7$ m/s, $s = 6.0$ mm ($\kappa_u = 1040$ s⁻¹, $\kappa_l = 446$ s⁻¹)인 분사조건에서 상부 정체벽 디스크의 중심

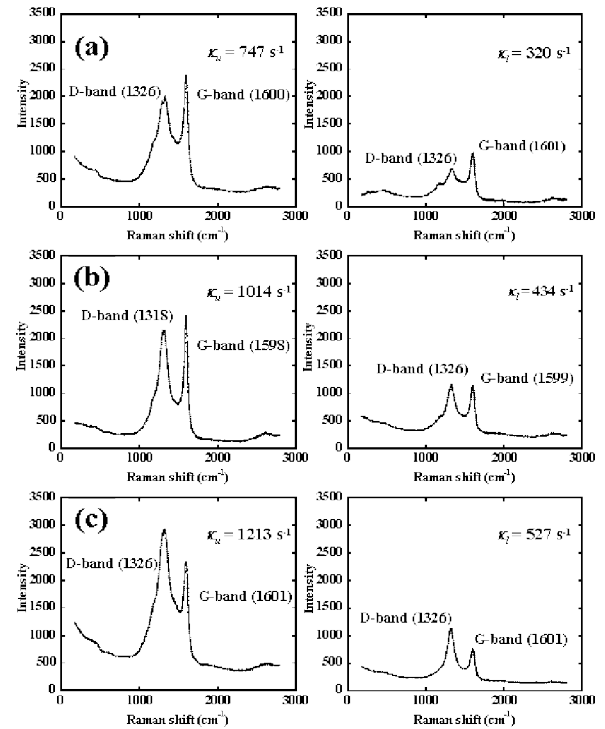


Fig. 6 Raman spectra of the self-catalytic, flame-synthesized CNTs formed at $r_u = 17$ mm and $r_l = 9$ mm respectively on the top (the left column) and bottom (the right column) surfaces of a DWSF burner (the same mixture as in Fig. 3): (a) $\kappa_u = 747$ s⁻¹ and $\kappa_l = 320$ s⁻¹, (b) $\kappa_u = 1014$ s⁻¹ and $\kappa_l = 434$ s⁻¹ and (c) $\kappa_u = 1213$ s⁻¹ and $\kappa_l = 527$ s⁻¹.

으로부터 반경방향으로 17 mm인 지점에서 자기촉매에 의해 합성된 CNT의 FE-SEM 및 FE-TEM 형상과 Raman spectrum을 보여주고 있으며, (b)는 (a)와 동일한 분사조건과 동일한 지점에서 금속촉매에 의해 합성된 CNT의 FE-SEM 및 FE-TEM 형상과 Raman spectrum을 보여주고 있다.

Fig. 4의 결과처럼 자기촉매에 의해 합성된 CNT (a)에는 금속 촉매 입자들이 나타나지 않고 상대적으로 두껍고 곧은 것을 관찰할 수 있으며, Raman spectrum에서도 G-band 영역이 D-band 영역보다 높게 나타나고 있다. 그러나 Fig. 5 (a)와 Fig. 4 (a)의 Raman spectrum을 비교해볼 때 낮은 스트레치율(Fig. 4 (a))에서의 G-band 대 D-band 영역의 비가 상대적으로 높게 나타나고 있다. FE-TEM 형상은 자기촉매에 의해 합성된 CNT가 금속촉매에 의해 합성된 CNT 보다 벽면 두께 대비 채널의 직경비가 증가함을 보여주고 있으나

낮은 스트레치율에서의 결과 Fig. 4 (a)와 비교하면 그 정도가 상대적으로 낮은 것을 관찰할 수 있다. 높은 스트레치율에서 금속촉매에 의해 합성된 CNT는 완전한 대나무 형상은 아니나 벽면층이 기울어지는 등 유사한 형상을 보여주고 있다. 이상을 종합하면 낮은 스트레치율에서 합성되는 CNT의 품질이 향상됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 스트레치율의 변화에 따른 자기촉매를 이용한 CNT 화염합성의 특성의 변화를 확인하기 위하여 추가적인 스트레치율 조건에서 Raman spectrum 변화를 보여주고 있다. Fig. 3과 동일한 혼합기를 사용하였고 왼쪽 단은 상부 정체벽 디스크 중심으로부터 반경방향으로 17 mm인 지점에서 합성된 CNT의 Raman spectrum이고 오른쪽 단은 하부 정체벽 디스크의 중심으로부터 반경방향으로 9 mm인 지점에서 CNT의 Raman spectrum이다. (a)에서 (c)로 스트레치율이 증가할수록 D-band의 영역이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 스트레치율이 증가할수록 화염이 불안정해지고 과다한 연료의 공급으로 soot과 같은 불순물이 증가한다는 선행연구⁽⁶⁾ 결과를 상기하면 낮은 스트레치율에서 G-band 대 D-band 영역의 비가 높게 나타나는 Fig. 6의 경향은 타당한 결과로 보인다. 따라서 자기촉매 특성을 이용한 CNT 합성 시에도 역시 고품질의 CNT를 생산하기 위해서는 비교적 낮은 스트레치율로 합성해야 된다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 자기촉매 특성을 이용한 CNT의 화염합성 방법은 기존의 금속촉매를 사용한 CNT의 화염합성 방법보다 비교적 고품질의 CNT를 생산할 수 있음을 확인하였다. 합성시간 또한 단축할 수 있어서 CNT의 대량생산에 유리하다는 것도 알 수 있었다. 자기촉매를 이용하여 합성시 스트레치율이 증가함에 따라 불순물이 증가하고 합성된 CNT의 품질 또한 떨어지는 것을 관찰하였는데, 따라서 고품질의 CNT를 생산하기 위해서는 합성 가능한 스트레치율의 영역에서 가능한 낮은 스트레치율의 적용이 타당하다는 것을 보여 주었다.

후 기

이 논문은 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: KRF-2007-331-D00050).

참고문헌

- (1) Kruis, F.E., Fissan, H. and Peled, A., 1998, "Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic optical and magnetic applications-a review," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 29, pp. 511-535.
- (2) Vander Wal, R.L., Lee, J.H. and Berger, G.M., 2002, "The chemistry of premixed flame synthesis of carbon nanotubes using supported catalysts," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 29, pp. 1079-1085.
- (3) Li, T.X., Zhang, H.G., Wang, F.J., Chen, Z. and Saito, K., 2007, "Synthesis of carbon nanotubes on Ni-alloy and Si-substrates using counterflow methane-air diffusion flames," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 31, pp. 1849-1856.
- (4) Merchan-Merchan, W., Saveliev, A. and Kennedy, L.A., 2006, "Flame nanotube synthesis in moderate electric fields: From alignment and growth rate effects to structural variations and branching phenomena," *Carbon*, Vol. 44, pp. 3308-3314.
- (5) Lee, G.W., Jurng, J. and Hwang, J., 2004, "Formation of Ni-catalyzed multiwalled carbon nanotubes and nanofibers on a substrate using an ethylene inverse diffusion flame," *Combust. Flame*, Vol. 139, pp. 167-175.
- (6) Woo, S.K., Hong, Y.T. and Kwon, O.C., 2008 "Flame synthesis of carbon nanotubes using a double-faced wall stagnation flow burner," *Carbon*, submitted.
- (7) Zhu, Z., Lu, Y., Qiao, D., Bai, S., Hu, T., Li, L. and Zheng, J., 2005, "Self-catalytic behavior of carbon nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, pp. 15698-15699.
- (8) Mallory, G. O. and Hajdu, J. B., 1990, "Electroless plating," *American Electroplaters and Surface Finishers Society*.