

메탄 대향류 확산화염내 수소를 첨가한 탄소나노물질 합성에 관한 연구

신우중¹·최정식²·윤석훈³·이현식⁴·최재혁⁺

Study on synthesis of carbon nanomaterials by hydrogen mixing in counterflow methane diffusion flames

Shin Woo-jung¹·Choi Jung-sik²·Yoon Seok-hun³·Lee Hyun-sik⁴·Choi Jae-hyuk⁺

Abstract : The study on synthesis of carbon nanomaterials by H₂ mixing in counterflow methane diffusion flames has been experimentally conducted. We have also investigated on effect of catalyst and temperature in flame. The counterflow flame was formed by many kind of gas (fuel side using CH₄-H₂-N₂ and oxidizer side N₂-O₂) and nitrogen shields discharge on each other side to cut off oxidizer of the atmosphere. Ferrocene was used as a metal catalyst for CNTs synthesis. substrate was used to deposit carbon nanomaterials and these were analyzed by FE-SEM. We could find that carbon nanotubes and many kind of carbon nano materials were formed in Cu wire substrate, through this experiment.

Key words : Carbon nanomaterial, Countflow diffusion flame, Flame synthesis, Hydrogen

1. 서론

화염합성(flame synthesis)은 2차적 에너지인 전기를 사용하지 않고 탄소나노물질의 합성과 성장에 필요한 고온의 환경을 손쉽게 조성해 줄 뿐만 아니라 합성에 필요한 탄화수소(C_mH_n)를 지속적으로 공급해 준다는 점에서 큰 장점을 가지고 있다. 화염 중에서도 확산화염은 일반적인 화염과 비교하여 화염과 매연 생성층이 구분되어 있어 탄소나노튜브가 생성되는 매연 생성층에 탐침(Probe)진입 및 시료 채취에 용이하다[1]. 확산화염 중에서도 대향류(Counterflow)는 동축류(Co-flow)와 다르게 화염이 한 지점에 정체되어 있어 연료소모의 측면에서 매우 경제적이라 볼 수 있다.

이 실험의 가장 큰 특징은 일반적인 화염에서의 CNTs합성 실험과는 다르게 연료로서 매연생성에 용이한 아세틸렌(C₂H₂)나 에틸렌(C₂H₄)가 아닌 수소(H₂)를 사용하였다. 선행된 연구자들의 연구를 통하여 C₂가 탄소나노튜브의 성장을 돕는 큰 요인으로 관여함이 분명하다[2]. 하지만 탄소나노튜브의 합성에서 수소를 통한 실험적 연구가 전무하며 탄소나노물질의 합성에서 가장 중요한 열원의 적정 온도유지의 측면에서 보았을 때, 수소의 첨가는 소량의 탄화수소 공급 환경에서 고온의 화염온도를 유지할 수 있다.

2. 실험장치 및 방법

Fig.1(a)(b)는 본 연구의 버너 및 실험 장치 개념도를 나타낸다. 버너는 대향류 버너로 버너의 노즐 크기는 내경 10 mm, 외경 12 mm이며 유속은 산화제와 연료 둘 다 20 cm/s이다. 상하 노즐간의 간격은 12 mm이고, 촉매 및 TEM grid은 화염의 연료측에 진입하게 된다. 연료는 하측에서 분사되며 질소로 희석된 메탄-수소 혼합하여 사용하는데 혼합비율은 메탄 35%, 수소 0~10%, 질소 65%~55%이다. 산화제는 상측에서 산소와 질소를 혼합하여 산소 30%, 질소 70%로 고정하여 사용하였다. 연료와 산화제 노즐의 주위로는 질소가 분사되어 외부 산화제의 영향을 차단한다. 연료와 산화제 및 희석제의 유량조정은 보정을 거친 MFC(mass flow controllers, MKS Co.)를 통해 이루어졌다. 탄소나노물질의 합성을 위해 필요한 촉매로는 페로센(ferrocene)을 사용하였다. Fig. 1(c)은 본 버너에서 형성된 화염으로 청염(blue flame)을 나타내고 있다.

3. 결과 및 고찰

본 실험의 가장 큰 변수는 수소첨가의 비율이다. 메탄의 비율은 35%로 고정하고 수소의 첨가량은 0~10%까지 증

+ 최재혁(한국해양대학교 기관시스템공학부), E-mail:choi_jh@hhu.ac.kr, Tel: 051)410-4257

1 한국해양대학교 기관시스템공학과 석사과정

2 한국해양대학교 기관시스템공학과 박사과정

3 한국해양대학교 기관시스템공학부

4 국방기술품질원

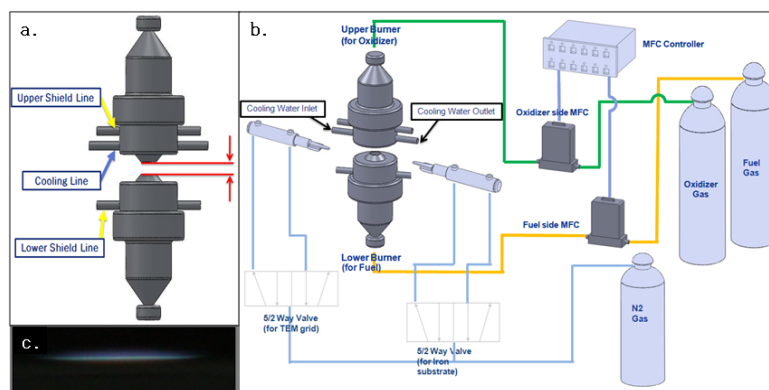


Fig 1. Schematics of the experimental setup (a)(b) and flame appearance (c)

가하였다. 따라서 희석제로 사용되는 질소의 첨가량은 61~51%로 수소에 비례하여 감소하였다. Fig. 2는 FE-SEM으로 촬영한 수소첨가 비율의 변화에 따른 탄소나노물질의 합성사진이다. Fig. 2(a)은 연료로 메탄 35%, 수소 4%, 질소 61%를 혼합하여 사용하였는데 튜브형태를 한 나노입자(nano particles)간의 연결을 확인할 수 있다. Fig. 2(b), Fig. 2(c)는 수소의 비율이 8%와 10%로 증가하였을 때의 사진이다. 수소비율이 올라갈수록 입자간의 연결이 더 많아질 뿐만 아니라 더 길어짐을 확인할 수 있다. 이는 화염온도에 따른 나노물질 합성에 관한 연구 [3]를 통하여 유추해 볼 때 화염온도의 상승에 따라 합성이 촉진되었다고 판단할 수 있다. 가장 활발한 합성을 보인 Fig. 2(c)를 보면 합성의 형태가 기다란 튜브에 많은 입자들이 부착된 모습을 보이고 있는데, 이 연결고리가 신소재로서 큰 가치를 가지는 탄소나노튜브인지 아닌지는 TEM을 통한 고배율의 촬영이나 XRD를 통한 성분분석으로 확인할 필요가 있다.

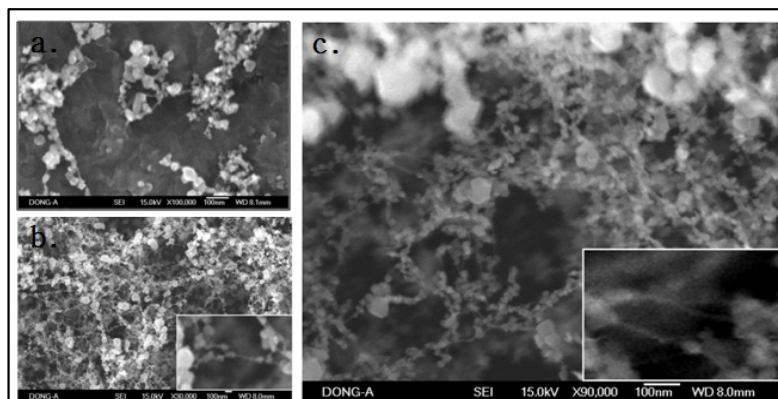


Fig.2 SEM images of nanomaterials formed on a TEM grid, a) 4% H2 mixture, b) 8% H2 mixture, c) 10% H2 mixture

4. 결론

본 실험에서 수소를 활용한 대향류 확산화염에서의 탄소나노물질 합성의 경우 수소의 첨가량이 증가할수록 화염온도의 상승에 따라 튜브형태의 많은 합성물이 발견되었다. 이 합성물의 특징은 첨가되는 수소의 증가에 따라 다수의 그리고 더욱 길어진 합성의 형태를 보인다. 수소의 첨가가 합성에 도움을 준다는 사실을 가시적으로 확인하였기에 화염합성을 통한 나노물질의 생성에서 이를 잘 활용한다면 탄소나노튜브 등의 탄소나노물질의 합성에서 수소의 첨가는 스케일 조절에 큰 역할을 할 수 있을 것이라 기대된다.

참고문헌

- [1] R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, V. E. Curtis, "Diffusion flame synthesis of single-walled carbon nanotubes", Chemical Physics Letters 323, pp. 217-223, 2000.
- [2] S.E. Stein and A.J. Fahr, "High-temperature stabilities of hydrocarbons", J. Phys. Chem., pp. 3714, 1985.
- [3] S.S.Hou, D.H.Cung, T.H.Lin, "High-yield synthesis of carbon nano-onions in counterflow diffusion flames", Carbon 47, pp. 938-947, 2009