촉매금속 기판을 사용한 탄소나노섬유의 화염합성

이교우*† · 정종수* · 황정호**

Flame Synthesis of Carbon Nanofibers using SUS304 Substrates

Gyo Woo Lee, Jongsoo Jurng and Jungho Hwang

ABSTRACT

Synthesis of carbon nanofibers on a metal substrate by an ethylene fueled inverse diffusion flame was observed. Stainless steel plates were used for the catalytic metal substrate. The effects of radial distance and residence time of the substrate were investigated. The role of hydrocarbon composition in the fuel was also viewed. Nanofibers with a diameter range of 30-70nm were found on the substrate. The carbon nanofibers were formed and grown in the region from 4 to 5.5mm from the central axis of a flame outside of the visible flame front in the radial direction. The minimum residence time required for the formation of carbon nanofibers were about 20 seconds, and over 60 seconds were required for the full-scale growth. The characteristic time of the formation of carbon nanofibers was much shorter than that of the substrate temperature growth. In this study, the variation in hydrocarbon composition had no significant effect on the formation and growth of the carbon nanofibers.

Key Words : Flame synthesis, Inverse diffusion flames, Carbon nanofibers, Catalytic metal substrate

1. 서 론

화염합성(flame synthesis)이라 함은 화염에서 나오는 열을 물질생산의 열원으로 사용하는 경우를 일컫는 말이다. 물질생산의 방법으로 사용되는 화염 이외의 열원으로는 전기(electricity)를 들 수 있다. 탄소나노튜브(carbon nanotubes)나 탄소나노섬유(carbon nanofibers) 등의 나노물질은 전기아크법(arc-discharge), 레이저증발법(laser evaporation), 반응로(furnace)를 사용하는 다양한 화학증착법(chemical vapor deposition) 등을 통해서 현재 생산되고 있다. 다량의 전기가 소모되는 이러한 방법들과 비교할 때 화염합성법은 비용면에서 경쟁력을 가질 수 있다. 또한, 화염합성의 연료인 액체나 기체는 전기아크법 등에서 사용되는 고순도의 고체인 탄소막대에 비해서 경제적이다. 그밖에도 대량합성을 위한 스케일업에서 훨씬 유리하며, 화염을 제어하면 다양한 응용이 가능하다는 장점이 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 온도장의 변화가 심하고 생산되는 물질에 불순물이 섞여 순도가 떨어지는 점 등이 문제되고 있다[1].

탄소나노섬유의 생성 매커니즘은 탄화수소의 열분해법을 사용할 경우에 대하여 알려진 Baker와 Harris의 생성 모델[2]이 일반적이다. 이 모델에서는 4가지 단계에 걸쳐 성장이 일어난다고 제안하였다. 첫 단계에서는 탄화수소가 금속 표면에서 열분해 되어 수소와 탄소가 방출되고, 탄소가 금속 내로 들어간다. 둘째 단계에서는 금속 내부에서 탄소가 확산되고 섬유의 몸체를 형성하기 위해 뒷면에 석출된다. 이 때 금속 앞면에 탄소가 공급되는 속도는 금속 내에서 확산되는 속도보다 빨라서 금속표면의 활성 표면을 덮어서 막아버리므로 금속 앞면에 쌓이는 것을 피해야 한다. 이는 탄소의 표면 확산을 빠르게 하여 피할 수 있다. 표면 확산된 탄소가 금속 뒷면에서 섬유를 형성하게 되는 것이 세 번째 단계에 해당

* KIST 지구환경연구센터
† 연락저자, gwlee@kist.re.kr Tel. 02)958-6702
** 연세대학교 기계공학과

한다. 넷째 단계에서는 금속 표면에 보호막이 형성되어 활성을 잃게 되고 성장이 멈추게 된다. 탄소나노섬유의 형상과 미세구조는 촉매의 종류, 촉매의 조성, 합성조건, 반응가스 등의 여러 가지 인자에 의해서 영향을 받는다[3].

근래에 들어 화염을 열원으로 사용하여 탄소나노튜브나 나노섬유 등의 탄소나노물질을 생산하는 연구가 몇몇 연구자들에 의해서 시도되고 있다. Yuan 등[4,5]은 메탄 및 에틸렌 확산화염 속에 스테인레스 스틸 그리드(grid)를 삽입하여 특정 위치에서 탄소나노튜브가 생성됨을 보여주었으며, TEM-EDX 장비를 사용하여 생성된 탄소나노튜브 내에서 금속을 확인하여 이 금속이 탄소나노튜브의 생성에 촉매 역할을 했음을 보고하였다. 이보다 조금 앞서 Vander Wal 등[6-10]은 아세틸렌, 에틸렌 등의 탄화수소계 연료와 metallocene을 사용한 확산화염 이용 화염합성에서 TEM 그리드 포집(sampling)으로 역시 탄소나노튜브의 존재를 제시하였다. 그밖에 Merchan-Merchan 등[11] 대향류(counter flow) 확산화염에서 탄소나노튜브의 생성을 확인하였다.

이러한 기존의 연구에서 각각의 실험들마다 다양한 변수가 있지만 탄소나노물질의 생성위치는 화염대 근처의 연료측인 것으로 확인되었다. 촉매금속이 담지된 기판을 화염면(flame front) 내부로 삽입하고 일정한 시간동안 체류시키거나, TEM 그리드를 생성 위치에 급속삽입(rapid insertion)하는 방법 등으로 얻어진 결과들이다.

이러한 결과를 종합해보면, 탄소나노튜브 및 탄소나 노섬유의 생성은 촉매금속, 탄화수소계 연료, 온도 및 산화제 농도 등의 적절한 주변환경이 중요한 인자로 판단된다. 본 연구에서는 니켈, 코발트, 망간, 철 등의 촉매금속을 함유한 SUS304 기판을 사용했다. 탄화수소계 연료를 탄소 공급원으로 이용하고 기판의 위치를 화염대 외부에 두기 위하여, 동축 확산화염 버너에서 산화제와 연료의 위치를 바꾼 형태인 역확산화염(inverse diffusion flame)을 채용하였다. 역확산화염을 사용하면 산화제가 희박한 영역을 비교적 손쉽게 만들 수는 있는 반면, 외부공기와의 차폐가 필수적이며 따라서 포집 등이 어려우며, 연료가스의 과도한 소모가 단점이다[1].

본 연구에서는 대기압 상태에서 역확산화염과 촉매금속 기판을 사용한 탄소나노섬유의 화염합성(flame synthesis)을 실현하고, 기판의 체류시간, 연료희석을 통한 탄소농도 조절, 반경방향 거리 조절을 통한 기판의 온도 변화 등의 변수를 통해서 탄소나노섬유의 생성 및 성장 매커니즘을 이해하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 버너는 일반적으로 매연 연구에서 널리 사용되고 있는 내경 11mm와 94mm의 동축관으로 구성된 일명 "Santoro" 버너를 사용하였는데, 일반적인 확산화염과는 반대로 중앙으로 공급되는 산화제를 주위의 연료가 둘러싸는 역확산화염이며, 외부공기와 연료의 혼합을 차단하기 위하여 파이렉스유리 등으로 만들어진 굴뚝(chimney)을 설치하였다. Fig. 1에 실험장치의 개략도를 나타냈다. 질소로 희석된 에틸렌을 연료로 사용하고 중앙으로 공급되는 산화제로는 공기를 사용하였다. 촉매금속을 함유한 기판(substrate)으로는 주변에서 쉽게 구할 수 있는 두께 0.2mm의 스테인레스 스틸(SUS304)을 사용

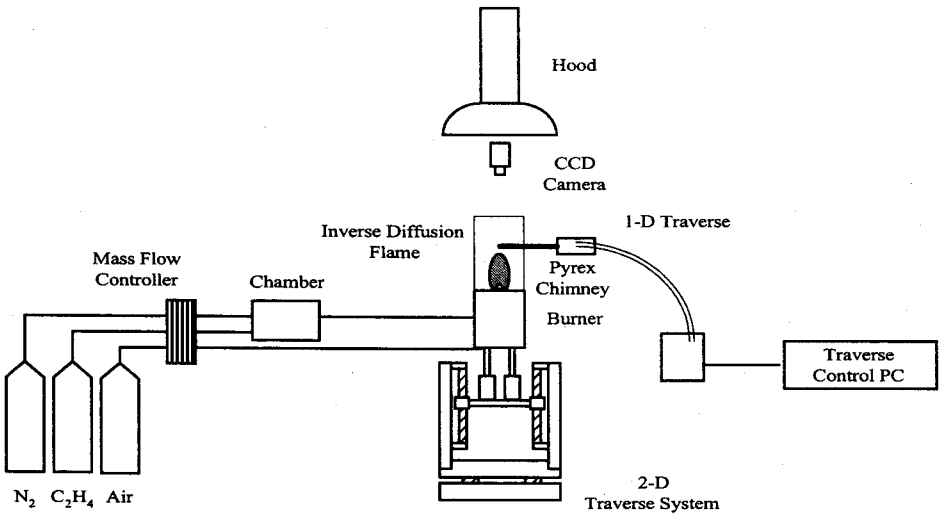

Fig. 1 Experimntal setup

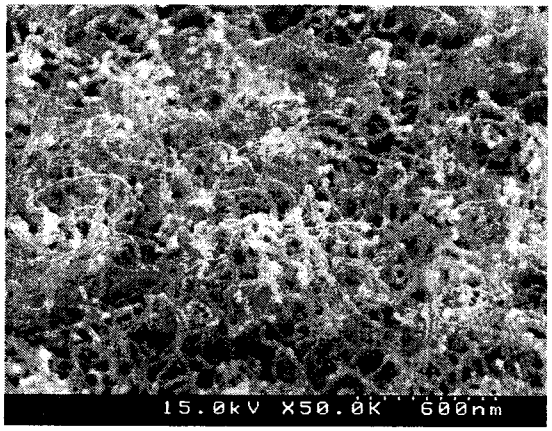

Fig. 2 SEM image of carbon nanofibers formed on a SUS304 substrate (Case 2)

하였는데, 망간 2%, 코발트 18~20%, 그리고 8~10%의 니켈을 함유하고 있다. 열원을 정해진 지점에 위치시키기 위하여 2축 이송시스템으로 버너의 위치를 조정하고, 기판의 삽입 및 후퇴를 위하여 별도의 1축 이송시스템을 사용하였다. 중앙의 공기유량은 0.8lpm(liters per minute), 외부의 연료 측은 에틸렌 5-10lpm과 질소 25~30lpm을 예혼합하여 공급하였다. 기판의 체류시간은 15~240 초로 변화시켰다. 두께 0.2mm의 시편을 폭 2.5mm로 소형 규격화하고 유동방향과 일치하게 위치하여 기판이 화염면을과 마주보게 배치하며, 화염 중심축으로부터 반경방향으로의 공간해상도를 확보하고 시편 전체에서 일정한 표면온도를 가지도록 하였다[1]. 그밖에 시편 위치의 정확성을 위하여 버너 상부에 CCD 카메라를 설치하여 기판의 삽입 위치를 모니터링 하였다.

연소장의 경우 화염 내부는 물론이고 화염 외부에서도 축방향(높이)과 반경방향 위치에 따라 온도의 변화가 매우 심한데, 온도는 본 연구의 주요한 인자라 할 수 있다. 또한, 그 위치에서의 체류시간이 또 다른 변수이다. 화염면(flame front) 근처에서 입자들의 거동을 생각할 때 시편의 공간적인 위치는 온도, 체류시간, 그리고 연료 및 산화제의 농도라는 다양한 변수가 결합된 형태로 나타난다. 한편, 촉매 금속의 종류 및 다양한 금속들의 혼합 역시 나노물질의 성장에 큰 영향을 줄 수 있는 인자이다. Table 1은 본 연구의 다양한 조건변화를 정리한 것이다. 기판이 삽입되는 축방향 높이는 버너 팁(tip)에서 10mm이며, Table에서 Group I은 화염 중심 축에서부터 반경방향의 거리에 따른 변화를 본 것으로 기판의 온도상승에 따른 변화관찰이 목적이다. 두 번째인 Group II에서는 기판의 체류시간이 변수가 되며, Group III은 질소희석을 통한 연료농도의 변화를 시도하였다.

Table 1 Experimental conditions

	Radial disance from flame axis (mm)	Flowrates (lpm) C_2H_4/N_2	Residence time of substrate (sec.)	
1	**5.5**	5.0/30.0	120	Group I
2	**5.0**	5.0/30.0	120	
3	**4.5**	5.0/30.0	120	
4	**4.0**	5.0/30.0	120	
5	5.0	5.0/30.0	**15**	Group II
6	5.0	5.0/30.0	**30**	
7	5.0	5.0/30.0	**60**	
8	5.0	5.0/30.0	**120**	
9	5.0	5.0/30.0	**240**	
10	5.0	**10/25.0**	120	Group III
11	5.0	**7.5/27.5**	120	
12	5.0	**5.0/30.0**	120	

본 연구팀에서 발표한 이전의 연구[1]와 가장 크게 구별되는 점은 금속 기판의 배치에 있다. 기판을 한 장 사용한 이전의 연구와 달리 본 연구에서는 두 장의 기판을 포개어 배치하였으며, 마주보는 두 기판 사이에서 탄소나노섬유를 생성시켰다. 기판 한 장을 사용한 생성의 경우에는 기판을 중심으로 화염쪽 방향과 외기쪽 방향 모두에서 어느 정도 이상으로의 성장이 어려웠으며, 그 원인이 기판의 온도보다는 생성되고 있는 나노섬유 주위의 온도가 보다 중요하다는 점에서 기인하는 것으로 예측되었다. 결과적으로 두 장의 시편을 포개어 배치할 때 훨씬 안정적이고 균일한 탄소나노 섬유를 얻을 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기판 온도변화의 영향 (Group I)

기판의 온도에 변화를 주기 위해서 화염의 중심 축에서 4mm부터 7mm의 거리에 시편을 위치시키고 연료농도는 Table 1에서 보는 바와 같이 에틸렌 5lpm과 질소 30lpm을 혼합챔버에서 섞은 후 공급하였으며 120초 동안 기판을 노출시켰다. 반경 방향으로의 급격한 온도변화를 고려하여 0.5mm 간격으로 기판 위치를 변화시켰다. 가시화염면은 중심 축에서 반경방향으로 3.0~3.5mm 정도에 위치한 것으로 보였으며, 축방향 길이는 18~20mm 정도였다.

중심 축에서 5.5mm부터 4.0mm까지에서 직경이 30~70nm 정도인 탄소나노섬유를 얻을 수 있었다. 중심축에서의 거리가 6.0mm 이상에서는 탄소나노섬유를 얻을 수 없었으며, 4.0mm 보다 가까운 경우에는 매연입자의 생성을 확인할 수 있었다. Fig. 2는 반경방향 거리가 5.0mm일 때 (Case 2)의 결과 중에서 기판의 외곽부분을 5만

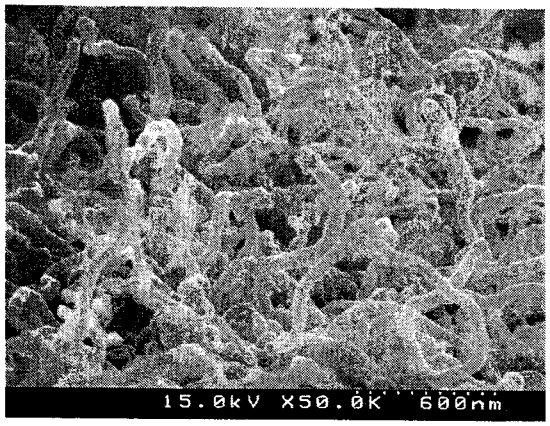

Fig. 3 SEM image of carbon nanofibers formed on a SUS304 substrate(Case 4)

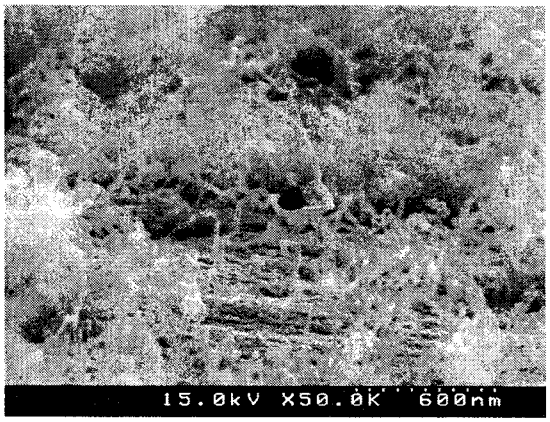

Fig. 4 SEM image of carbon nanofibers formed on a SUS304 substrate(Case 7)

배의 배율로 본 SEM 사진이다(한 눈금이 60 nm). 이 경우에서는 대략 직경 30~40nm 가량의 탄소섬유들이 서로 복잡하게 얽혀 상당한 길이로 성장한 모습을 볼 수 있었다. Fig. 3은 반경거리 4.0mm일 때 기판의 중심부 부근의 상태로서 Fig. 2의 반경거리 5.0mm 경우 보다는 직경이 다소 큰 60nm 가량의 나노섬유를 확인할 수 있었다. 폭이 2.5mm의 비교적 작은 기판이지만, 기판 내에서의 온도 차이 및 마주보는 두 기판 사이의 상관 관계 등으로 인하여 반경거리의 변화, 즉 기판의 온도변화에서 야기되는 탄소나노섬유의 직경, 길이, 형상 등의 차이는 본 실험으로 규명하기는 힘들었다. 시편 전체에서 동일한 성장조건을 이루는데 한계가 있었기에 구체적인 판단을 내릴 수는 없었지만, 매연 생성 지역 전까지는 반경거리가 작아질수록, 즉 보다 고온일수록 탄소섬유의 직경이 좀 더 커지는 것으로 관찰되었다.

이에 대한 구체적인 판단을 내리기 위해서는 생성 매커니즘에 대한 심화된 연구와 보다 정밀한 기판 위치제어를 할 수 있는 시스템 및 기판의 표준화가 필요하다.

3.2 기판 체류시간의 영향 (Group II)

Group II에서는 기판(substrate)이 고온의 화염대 근처에 위치하는 체류시간이 탄소나노섬유의 생성 및 성장에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Table 1에서와 같이 다른 변수는 고정하고 체류시간을 다양하게 변화시키면서 변화를 확인하고자 하였다. Fig. 4는 기판이 60초 동안 체류한 결과(Case 7)의 5만배 확대 사진인데, 120초 동안 체류한 결과인 Fig. 2와 비교하면 성장 밀도에서 다소 차이가 남을 확인할 수 있었다. 한편, 체류시간이 30초인 경우는 생성 밀도도 적었지만 성장한 길이도 60초 이상일 때보다는 현저히 짧다. 15초의 경우엔 생성이 시작되려는 조짐만 보일뿐 구체적인 섬유 형상은 볼 수 없었다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, 본 실험과 같은 조건에서는 탄소나노섬유의 성장을 위해서는 최소한 20초 가량의 기판 체류시간이 필요하며 본격적인 성장을 위해서는 60초 정도의 시간이 필요하였다.

20초 정도의 시간은 기판이 달궈지면서 기판 표면의 촉매금속 입자가 활성화되는 최소시간이라고 생각하였으며, 이를 확인하기 위해서 기판의 축방향 삽입 위치인 10mm 높이에서 접점의 직경이 0.5mm 가량인 K-형 열전대를 사용하여 화염으로부터 기판이 복사열을 받아 달궈지는 것을 모사하였으며, Fig. 5의 그래프는 이를 나타내고 있다. 각 위치에서의 결과를 종합해보면, 20초 이내에 도달할 수 있는 최대온도의 95% 이상에 모두 도달하는 것을 알 수 있다. 열전대 접점 자체의 온도이기 때문에 기판 표면이 달궈지는 온도와는 다소 차이가 있겠지만, 이러한 간이 측정으로도 기판 표면온도의 상승이 초기의 짧은 시간에 국한되며 이후 복사열 출입이 균형을 이루어 온도가 일정하게 지속될 수 있음을 알 수 있었다.

3.3 연료농도의 영향 (Group III)

연료농도, 즉 탄화수소(hydrocarbon) 농도의 변화에 따른 나노섬유의 생성 및 성장을 확인하기 위하여 질소 희석량을 조절하여 냉간유동(cold flow) 속도를 유지하면서 연료농도를 각각 5, 7.5, 10lpm으로 조정하였다. 5lpm의 연료가 투입될 경우에는 전체적으로 청염(blue flame)이었지만 10lpm일 때는 상부 5mm 가량은 황염(yellow flame)으로 나타났다. 화염의 변화에 따른 화염 폭의 변화는 본 실험의 대상 높이인 10mm에서는 무시할 수 있는 정도였다. Fig. 6은 연료인 에틸렌의 유량이 10lpm인 경우(Case10)

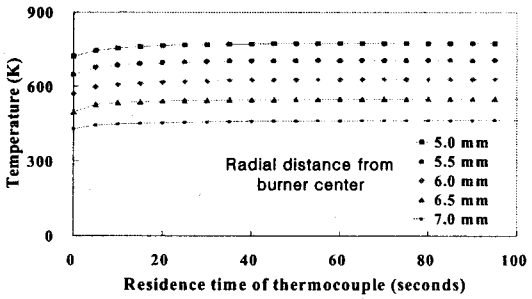

Fig. 5 Temperature history of thermocouple junction bead(H.A.B.=10mm)

로서, 5lpm인 Fig. 2와 비교할 때 우선 눈에 띄는 것은 섬유의 외형적인 형태가 직경이 다소 커지고 조금 거칠게 나타나고 있다는 점이다. 3.1절에서 언급하였듯이 이러한 외형적인 차이에 대해서는 기판 내부에서 획일적인 일이 아니므로 단순하게 결론지을 수는 없었다. 하지만 본 연구에서 실험한 범위 내에서는 전반적으로 10lpm이나 7.5lpm 보다는 5lpm일 경우가 탄소나노섬유의 형태가 깨끗하고 성장이 비교적 잘 된 것으로 판단되었다. 탄소나노섬유 생성의 농후(fuel rich) 혹은 희박(fuel lean) 한계를 구하기보다는 최적의 생성 조건을 찾고자 함이므로 더 이상의 변화는 시도하지 않았다.

4. 결론 및 향후계획

탄소나노섬유의 생성은 촉매금속입자, 탄화수소계 연료, 온도 및 산화제 농도 등의 적절한 주변환경이 중요한 인자로 판단된다. 본 연구에서는 촉매금속을 함유한 SUS304 기판을 산화제인 산소가 배제되면서 화염의 열과 탄화수소계 연료를 탄소 공급원으로 이용할 수 있는 위치에 두기 위하여 역확산화염(inverse diffusion flame)을 채용하였다. 역확산화염과 촉매금속 기판을 사용한 탄소나노섬유의 화염합성(flame synthesis)을 실현하고, 기판의 체류시간, 연료희석을 통한 탄소농도 조절, 반경방향 거리 조절을 통한 기판의 온도 변화 등의 변수를 통해서 탄소나노섬유의 생성 및 성장 매커니즘을 이해하고자 하였다.

화염의 중심 축에서 5.5mm부터 4.0mm까지에서 직경이 30~70nm 정도인 탄소나노섬유를 얻을 수 있었다. 중심 축에서의 거리가 6.0mm 이상에서는 탄소나노섬유를 얻을 수 없었으며, 4.0mm 보다 가까운 경우에는 매연입자의 생성을 확인할 수 있었다. 기판 내에서의 온도 차이 및 마주보는 두 기판 사이의 상관관계 등으로 인하여 반경거리의 변화, 즉 기판의 온도변화에서 야기되는 탄소나노섬유의 직경, 길이, 형상 등의 차

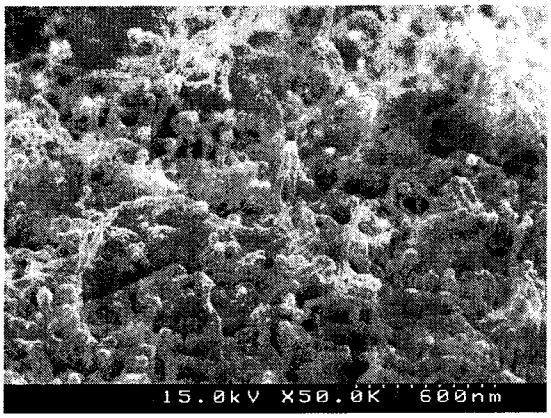

Fig. 6 SEM image of carbon nanofibers formed on a SUS304 substrate (Case 10)

이는 본 실험으로 규명하기 어려웠다. 또한 기판 표면의 촉매금속입자의 활성을 위해서는 최소한 20초 가량의 기판 체류시간이 필요하며 본격적인 성장을 위해서는 60초 이상의 시간이 필요하였다. 마지막으로, 실험한 범위 내에서는 전반적으로 10lpm이나 7.5lpm 보다는 5lpm의 연료를 공급하는 경우가 탄소나노섬유의 형태가 깨끗하고 성장이 비교적 잘 된 것으로 판단되었다.

본 실험에서는 여러 종류의 촉매금속이 함유된 SUS304 기판을 사용한 것이다. 때문에 생성에 영향을 미친 금속입자를 파악하고자 기판을 달리하여 촉매금속의 종류에 대한 영향을 검토하고자 한다. 촉매금속의 종류는 나노물질의 직경, 성상 등 여러 가지를 결정할 수 있는 것으로 알려져 있다.

후 기

본 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2001-041-E00019)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

[1] 이교우, 정종수, 황정호, "역확산화염과 촉매금속 기판을 이용한 탄소 나노튜브와 나노섬유의 연소합성," *한국연소학회논문집*, Vol. 7 No.4, 2002, pp. 21-28.

[2] Baker, R. T. K. and Harris, P. S., "The Formation of Filamentous Carbon," *Chem. Phys. of Carbon*, Vol 14, 1978, pp. 83-165.

[3] Rao, C. N. R., Satishkumar, B. C., Govindaraj, A. and Nath, M., "Nanotubes," *Chem. Phys. Chem.*, Vol. 2, 2002, pp. 78-105.

[4] Yuan, L., Saito, K., Pan, C., Williams, F.

A. and Gordon, A. S., "Nanotubes from Methane Flames," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 340, 2001, pp. 237-241.
[5] Yuan, L., Saito, K., Hu, W. and Chen, Z., "Ethylene Flame Synthesis of Well-aligned Multi-walled Carbon Nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 346, 2001, pp. 23-28.
[6] Vander Wal, R. L., Ticich, T. M. and Curtis, V. E., "Substrate-support Interactions in Metal-catalyzed Carbon Nanofiber Growth," *Carbon*, Vol. 39, 2001, pp. 2277-2289.
[7] Vander Wal, R. L., "Fe-catalyzed Single-walled Nanotube Synthesis within a Flame Environment," *Combust. Flame*, Vol. 130, 2002, pp. 37-47.
[8] Vander Wal, R. L., Ticich, T. M. and Curtis, V. E., "Diffusion Flame Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 323, 2000, pp. 217-223.
[9] Vander Wal, R. L., and Ticich, T. M., "Comparative Flame and Furnace Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 336, 2001, pp. 24-32.
[10] Vander Wal, R. L. and Hall, L. J., "Ferrocene as a Precursor Reagent for Metal-catalyzed Carbon Nanotubes: Competing Effects," *Combust. Flame*, Vol. 130, 2002, pp. 27-36.
[11] Merchan-Merchan, W., Saveliev, A., Kennedy, L. A. and Fridman, A., "Formation of Carbon Nanotubes in Counter-flow Oxy-methane Diffusion Flames without Catalyst," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 354, 2002, pp. 20-24.