

친환경 선박용 재료인 탄소나노물질의 합성에 관한 연구

최재혁* · 김재현** · 신우중** · 최정식** · 류경부*** · 이상민**** · 박설현***** · 이주희***** · 임태우*****†

* 한국해양대학교 기관시스템공학부, ** 한국해양대학교 대학원, *** (사)한국선급,
**** 한국기계연구원, ***** 한국항공우주연구원, ***** 한국해양대학교 기관공학부

A Study on Synthesis of Carbon Nanomaterial as a Material for Eco-ship

Jae-Hyuk Choi* · Jae-Hyun Kim** · Woo-Jung Shin** · Jung-Sik Choi*** · Kyoung-Boo Ryu****

· Sang-Min Lee***** · Seol-Hyun Park***** · Joo-Hee Lee***** · Tae-Woo Lim*****†

* Division of Marine System Engineering, Korea Maritime University, Dongsam 2-dong, Yeongdo-gu, Busan, Korea

** Graduate School of Marine System Engineering, Korea Maritime University, Dongsam 2-dong, Yeongdo-gu, Busan, Korea

*** Korean Register of shipping, Daejeon, 304-343, Korea

**** Korea Institute of machinery & materials, Daejeon, 305-343, Korea

***** Korea Aerospace Research Institute, Daejeon, 305-806, Korea

***** Division of Marine Engineering, Korea Maritime University, Dongsam 2-dong, Yeongdo-gu, Busan, Korea

요 약 : 이 연구에서는 친환경 선박용 재료로 각광받는 탄소나노물질에 대하여 실험적 연구를 수행하였다. 탄소나노물질의 합성을 위한 열원으로는 대향류 메탄 화염을 이용하였다. 탄소나노물질 합성을 위한 촉매로서는 페로센을 사용하였다. 합성 특성을 파악하기 위한 주요 파라메타로는 대향류 메탄 화염에 수소의 혼합 비율과 샘플링 위치를 변화시켰다. 탄소나노물질의 성향은 SEM과 TEM 이미지를 이용하여 결정되었다. 실험 결과로서는 수소의 혼합 비율이 증가할수록 탄소나노물질의 생성이 잘 이루어졌다. 또한 대향류 메탄 확산화염 내 탄소나노튜브의 생성을 위한 적정 온도로는 1500 K 정도가 적당하다는 것을 알 수 있었다.

핵심용어 : 친환경 선박, 탄소나노물질, 합성, 대향류 확산화염, 수소

Abstract : In this study, experimental studies were performed for the carbon nanomaterial(CNM) which is catching on as a material for eco-ship. The opposed-flow methane flame was used as a heat source for synthesis of CNM. Ferrocene was used as a catalyst for the synthesis of CNM. These major parameters were H₂ mixing rate and sampling positions that synthesize CNMs in opposed-flow diffusion flames. The propensities of CNMs were experimentally determined using SEM and TEM images. The experimental result showed that the amount of CNTs was increased with increasing H₂ concentration. It can also be found that the optimal temperature in opposed-flow methane flame for synthesis of CNT was about 1500 K.

Key Words : Eco-ship, Carbon Nanomaterial(CNM), Synthesis, Opposed-flow diffusion flame, Hydrogen

1. 서 론

최근 친환경 선박과 관련한 기술 개발들이 활성화 되면서 연료전지를 에너지원으로 이용한 연료전지 선박의 개발에 대해서도 관심이 모아지고 있다. 특히 선박 내 연료전지로 수소의 공급 방식에 있어 개질에 의한 방법과 직접 탱크에 저장해서 공급하는 방법 등이 고려되고 있다. 그러나 제

한된 공간 내에서 원료인 수소를 옮기고 저장하는 것이 위험하다는 점 때문에 적용에 많은 어려움을 겪고 있는데, 이 문제를 해결할 수 있는 대안으로 탄소나노물질(Carbon nanomaterials, CNMs) 중 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)가 수소저장용 물질로서 주목받고 있다. 또한 연료전지에의 탄소나노튜브의 기술 적용에 관한 기술도 개발되고 있다(박, 2006).

또한, 최근에는 탄소나노튜브를 이용한 선박엔진용 나노 필터의 개발도 이루어지고 있다(투데이 에너지, 2012). 그러나 아직까지 탄소나노물질의 제조 및 생산 비용이 고가인

* 대표저자 : 종신회원, choi_jh@hhu.ac.kr, 051-410-4257

† 교신저자 : 정희원, kyunlim@hhu.ac.kr, 051-410-4256

관계로 저렴한 가격으로 대량 생산할 수 있는 제조기술의 개발이 절실한 상황이다. 이에 탄소나노튜브의 합성을 위한 다양한 연구와 방법이 시도되고 있다(김과 김, 2007; 류 등, 2009; Mamalis et al. 2004).

이러한 방법들로 현재 고순도 나노튜브의 대량생산이 가능하여 상용화되고 있으나 불필요한 합성물을 분리하는데 복잡하고 고비용의 정제공정이 필요하다는 문제점이 있다.

탄소나노튜브의 합성을 위한 방법 중 화염합성은 다른 합성법과 비교하였을 때 2차적 에너지인 전기를 사용하지 않으므로 저가의 생산이 가능하며, 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 확산화염(Diffusion flame)은 일반적인 화염과 비교하여 화염과 매연 생성층이 구분되어 있어 탄소나노튜브가 합성되는 매연 생성층에 탐침(Probe)의 진입 및 시료의 채취에 용이하다. 확산화염 중에서도 대향류(Counterflow)는 동축류(Co-flow)와는 다르게 화염 아래로 안정적인 정체면(Stagnation plane)이 형성되어 있어 탄소나노튜브의 합성을 위한 충분한 체류시간을 가질 수 있다.

화염합성에 관한 연구는 1991년 CVD(Chemical Vapor Deposition)방법이 나노튜브 생산에 사용된 이후로 여러 가지 연구가 시도되었다(Hu et al., 2001; Gorbunov et al., 2002; Mamalis et al., 2004; Saveliev et al., 2003; Vander Wal et al., 2000; Yuan et al., 2003; 이 등, 2004).

Vander Wal et al.(2000)은 에틸렌 등의 탄화 수소계 연료를 사용한 확산화염 화염 합성에서 단일벽 탄소나노튜브의

존재를 확인하였다. Li et al.(2007)은 메탄/공기 확산화염을 열원으로 이용하여 니켈 합금(Ni alloy) 및 규소(Si)의 두 종류의 기판을 사용하여 신장율(Strain rate)에 따른 탄소나노튜브의 생성 특성에 관하여 조사하였다.

이 등(2004)은 에틸렌 역확산화염을 열원으로 사용하여 촉매금속 기판상에 탄소나노튜브와 탄소나노섬유를 합성하였다.

이에 본 연구에서는 대향류 메탄 확산화염을 이용한 화염합성법(Flame synthesis method)통하여 탄소나노물질의 합성에 관한 실험 및 수치해석을 수행하였다. 특히 본 연구에서는 연료측에 수소의 첨가에 따른 확산 화염 내 온도의 변화가 탄소나노물질 합성에 어떠한 영향을 주는지를 조사하였다. 또한 연료측 버너로부터 화염쪽으로 중심축 방향(z축 방향)으로 샘플링 위치의 변화에 따른 탄소나노물질의 합성 특성에 대해서도 조사하였다.

또한 화염온도 및 화학종의 물분율을 조사하기 위하여 GRI-Mech 3.0을 기반으로 한 CHEMKIN OPPDIF 프로그램을 활용하여 수치해석을 수행하였다. 이러한 실험과 수치해석 결과 확산 화염 내 온도환경이 약 1500 K에서 와이어 형상의 탄소나노물질이 다량 생성된다는 것을 알 수 있었다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험장치의 구성은 Fig. 1(a)에서 나타냈다. 상부 버너의 노즐을 통해 산화제(N_2 : 70%, O_2 : 30%)가 공급되고 하부 버너의 노즐에서 연료(CH_4-H_2)가스가 공급된다. 연료의 희석을 위해서 연료측에는 질소를 첨가하여 공급하였다. 연

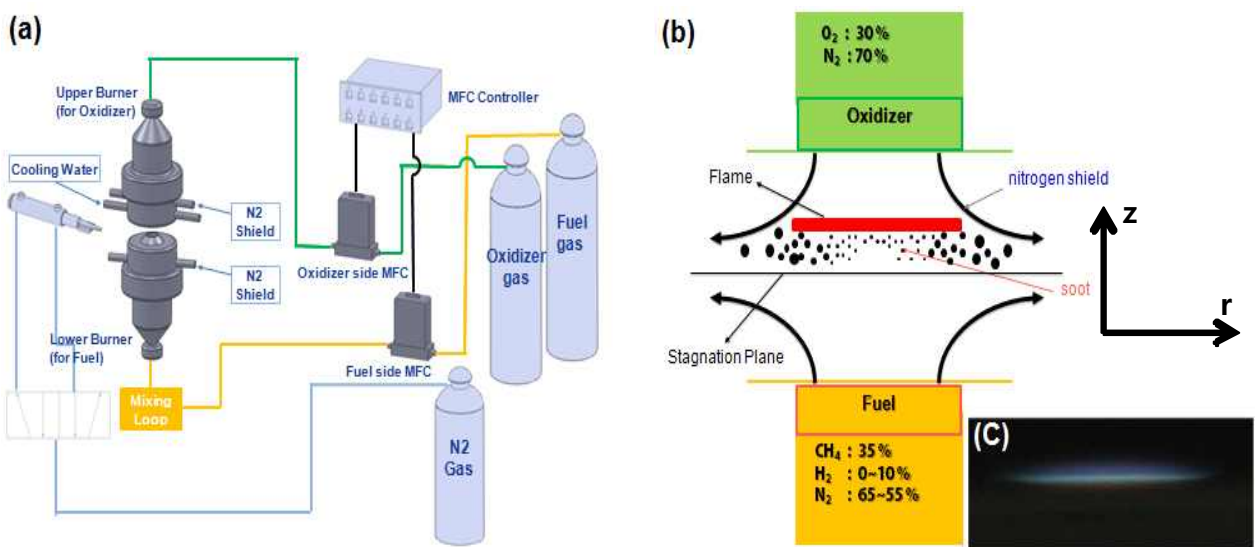


Fig. 1. (a) Schematics of the experimental setup, (b) Soot zone structure in opposed-flow diffusion flame, (c) Direct photograph of flame.

료는 메탄(CH_4 : 35%), 수소(H_2 : 0~10%), 질소(N_2 : 65%~55%)를 혼합하였다. 탄소나노물질 합성을 위한 촉매로는 페로센을 사용하였다. 일반적으로 철(Fe)을 함유하고 있는 페로센의 경우 취급이 쉽고, 높은 반응성으로 인해 고순도의 단일벽 나노튜브의 합성에 적합하기 때문이다. 각 노즐 주위로는 대기 산화제를 차단하기 위해 질소 쉴드(Nitrogen shield)가 분사된다. 상·하부 버너의 노즐 내경은 10 mm로 연료와 산화제가 20 cm/s의 속도로 동일하게 분사되고, 외경은 12 mm로 내경과 외경 사이로 질소 쉴드가 분사된다. 노즐간의 간격은 12 mm로 이 사이에서 촉매의 기상화 및 시료의 채취, 온도의 열전대 측정 등이 이루어졌다.

연료와 산화제 및 질소 쉴드의 유량조정은 별도의 보정을 거친 MFC(Mass Flow Controllers, MKS Co.)를 통해 이루어졌다.

Fig. 1(b)는 대향류 확산 화염내 매연 생성을 위한 매연 구조 지역을 나타낸다. 화염은 산화제와 연료가 만나는 정체면 위에서 형성되고 화염에서 생성된 매연들은 정체면을 통하여 반경방향으로 나아간다.

실제 화염의 모습은 Fig. 1(c)에서 확인 할 수 있다. 앞에서 설명하였듯이 질소의 희석을 통해 전체적으로 매연 생성이 적은 청염의 형상을 보이고 있다.

채취된 나노물질의 형상을 확인 및 분석하기 위해서는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)과 HR-투과전자현미경(High Resolution-Transmission Electron Microscope, TEM)을 사용하였다. 또한 그리드 위의 물질들에 대한 성분 분석에는 전자현미경에 부착된 EDS(Energy Dispersive x-ray Spectrometer) 분석을 활용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 35% CH_4 + 65% N_2 , 35% CH_4 + 4% H_2 + 61% N_2 , 35% CH_4 + 6% H_2 + 59% N_2 , 35% CH_4 + 10% H_2 + 55% N_2 의 혼합 화염에 대한 주요 화학종의 몰분율과 온도분포를 나타낸다. 계산을 위해서는 GRI-Mech 3.0을 기반으로 한 CHEMKIN OPPDIF 프로그램을 활용하여 버너의 중심 축방향을 기준으로 생성되는 각종 화학종의 몰분율과 단일환경에서 계

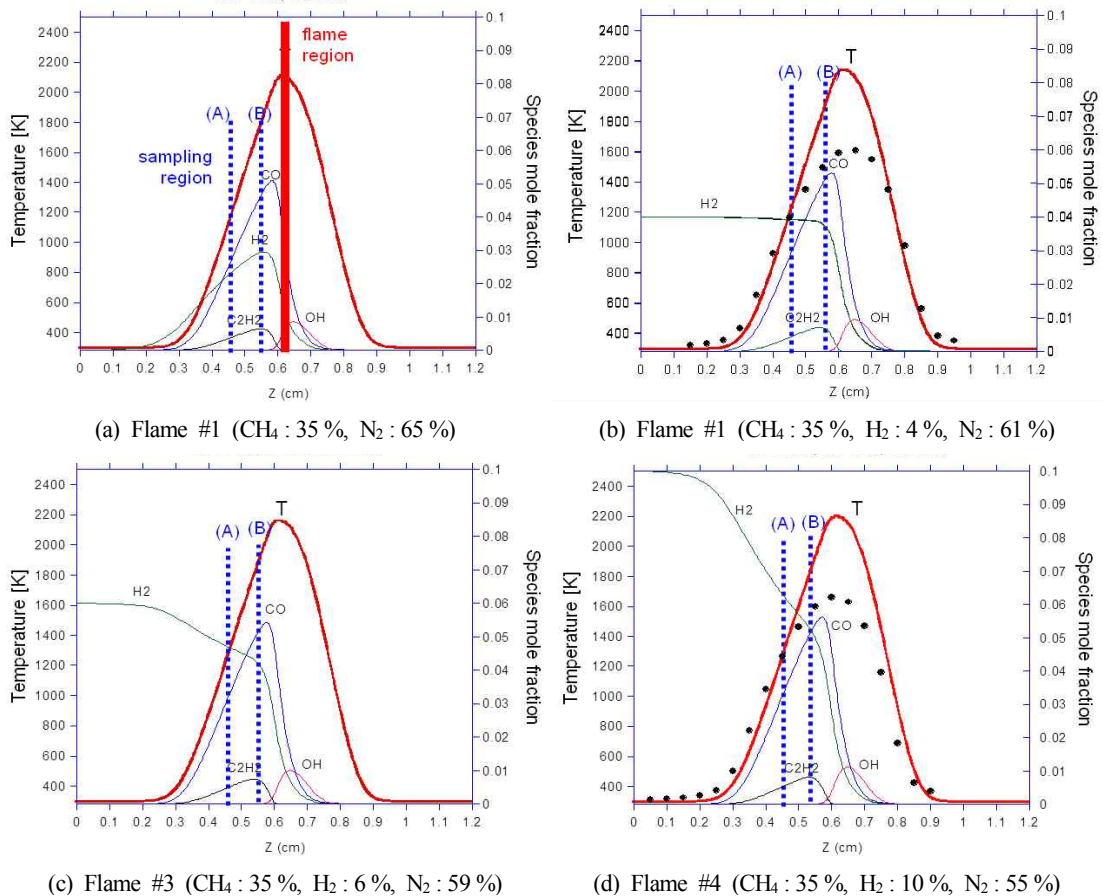
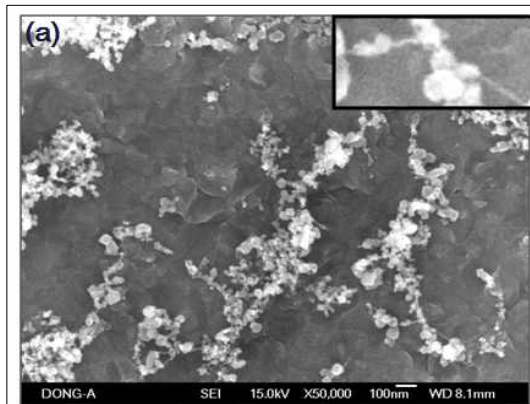


Fig. 2. Species Mole fractions and temperatures.

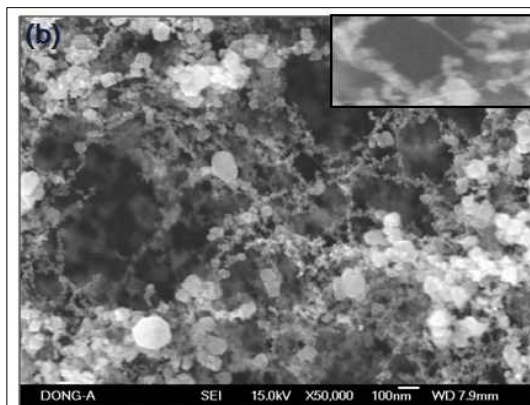
산되는 이론적인 화염온도를 확인하였다. Fig. 2(b)와 2(d)에서 점으로 나타낸 것은 열전대에 의한 실측온도를 나타낸다. 두 그림에서 5 mm와 7.5 mm 사이에서 실측과 계산된 온도에서 차이가 나는 것은 본 연구에서 사용된 R-type 열전대의 측정 온도 한계(1700 K 정도)와 확산화염 내 생성되는 매연 등으로 인한 온도 저하 때문이다. Fig. 2(a)~(d) 안에 표시한 (A)와 (B)는 탄소나노물질 채취 영역을 나타내며, 본 연구에서는 4.5 mm~5.5 mm 사이에서 채취하였다. 실험에서 연료 내 첨가되는 수소의 함량을 0%에서 10%까지 점차적으로 증가해본 결과, 가시적인 화염에서는 그 차이가 뚜렷하지 않았지만, 계산 결과에 따르면 35% CH₄ + 10% H₂ + 55% N₂ 화염의 경우가 35% CH₄ + 65% N₂에 비해 150 K 정도 높음을 알 수 있었다.

3.1 수소 첨가의 영향

Fig. 3은 수소가 4%(a)와 10%(b) 혼합된 화염의 경우에 있어 채취한 그리드를 50,000배 배율로 촬영한 SEM사진이



(a) CH₄: 35%, H₂: 4%, N₂: 61%



(b) CH₄: 35%, H₂: 10%, N₂: 55%

Fig. 3. SEM images of nanomaterials formed on a TEM grid.

다. 샘플링 위치는 연료측 버너로부터 5.5 mm이다. 이 사진에서 연료측에 수소 혼합비율에 따른 탄소나노물질 합성의 변화를 볼 수 있다. 기본적인 와이어 형상의 나노물질이 촉매 입자들 사이에서 생성됨을 확인할 수 있는데 수소의 첨가를 증가함에 따라 이러한 합성의 형태가 더 길고 뚜렷하며 많은 양의 합성을 보인다. 열전대로 화염의 온도를 측정 결과 Fig. 3(a)의 경우 화염온도가 약 1400 K, Fig. 3(b)는 약 1500 K 가량을 보이는데 대략적으로 100 K 가량의 온도차이로 합성의 활성화 정도가 차이가 난다는 것을 알 수 있었다. 와이어 형상의 탄소나노물질의 생성메커니즘(Gorbunov, 2002; Yuan, 2003)을 고려하였을 때 이러한 특징은 촉매 중철(Fe)입자의 용융이 1500 K 부근에서 활발하게 나타남을 말해준다.

3.2 샘플링(Sampling) 위치에 따른 영향

Fig. 4는 특정 조건(CH₄: 35%, H₂: 8%, N₂: 57%)에서의 샘플링 위치에 따른 합성의 변화를 보여주는 SEM과 TEM 사진으로, Fig. 4(a)는 4.5 mm 지점에서 샘플링을 하였고 Fig. 4(b)는 5.5 mm에서 실시하였으며 채취된 샘플을 SEM을 통해 50,000배의 배율로 촬영하였다. Fig. 4(a)에서 합성물의 형상은 많은 입자들이 덩어리로 뭉쳐진 모습을 하고 있다.

각 입자들의 크기는 사이즈가 큰 것을 제외하고는 대부분 10 나노미터(nm) 내외로 일정한 크기를 보인다. 이 입자들이 탄소나노튜브의 과도기적 물질인가를 확인하기 위해 EDS 성분분석을 수행하였고, Fig. 5에 그 결과를 나타냈다.

따라서 4.5 mm 위치에서 샘플링 한 시료는 산화철이 나노물질로 성장하지 못하였다. 이러한 결과가 나타난 이유는 탄소나노물질의 성장 메커니즘(Gorbunov, 2002; Yuan, 2003)을 고려하였을 때 2가지의 이유를 예측할 수 있다.

첫 번째로 이 지점이 정체면 아래에 위치하여 촉매금속 주위의 분위기가 탄소나노물질 성장에 필요한 카본소스가 충분하지 못하였을 수 있다. 두 번째는 촉매금속인 철의 온도환경이 용점에 도달하지 못해 합성이 발생하지 않았을 것이라 예상할 수 있다. 본 실험의 경우 이 두 가지 이유 중 주요한 원인을 말하자면 후자 쪽이 더 가능성이 높다 할 수 있다. 만일 카본소스가 희박한 것이 원인이라면 나노물질이 성장은 하되 그 성장의 정도에서 차이가 있었을 것이다. 하지만 이 경우는 합성의 형태를 보이지 않으므로 합성의 시작조차 못하였기에 촉매활성화가 문제였다고 판단된다. Fig. 4(c)는 Fig. 4(b)와 같은 조건(CH₄: 35%, H₂: 8%, N₂: 57%)에서 합성된 와이어의 형상을 10만 배와 20만 배로 확대한 TEM사진이다. 이 합성물은 탄소나노튜브와 유사한 탄소나노섬유(Carbon nanofibers, CNFs)이다. 외형적인 형상에

서는 탄소나노튜브와 탄소나노섬유 둘 다 검은 색의 촉매 금속이 위치하고 탄소성분의 와이어가 있는 등의 모습은 비슷하나, 와이어내의 흑연층(Graphite layer)의 격벽을 비교할 때 탄소나노튜브의 경우는 속이 비어있는 튜브형상을 보이는 반면 탄소나노섬유는 Fig. 4(c)처럼 흑연층 내 빈 공간 없이 가득 차있다.

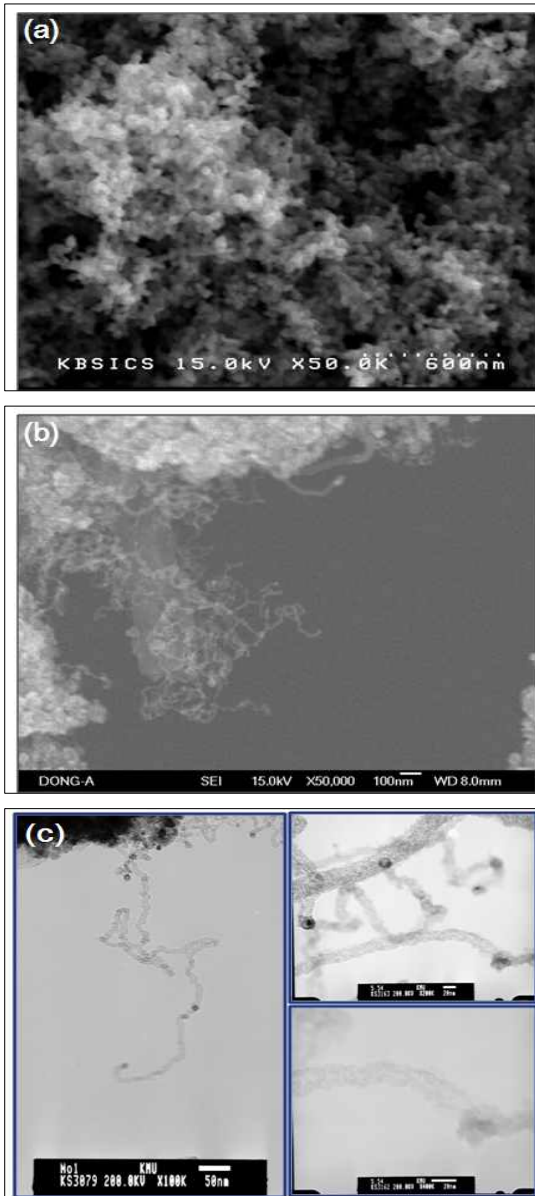


Fig. 4. SEM and TEM images of nanomaterials(CH_4 : 35%, H_2 : 8%, N_2 : 57%). (a) SEM image at sampling position : 4 mm, (b) SEM image at sampling position : 5 mm, (c) TEM image at sampling position : 5.5 mm.

Fig. 5는 앞서 밝힌 바와 같이 EDS 성분 분석 결과를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 대부분이 철 성분이고 그 외 TEM 그리드의 성분인 Cu 가 검출되었다.

이 결과로부터 철이 탄소나노물질의 합성과 생성에 큰 역할을 한다는 것을 추측할 수 있다.

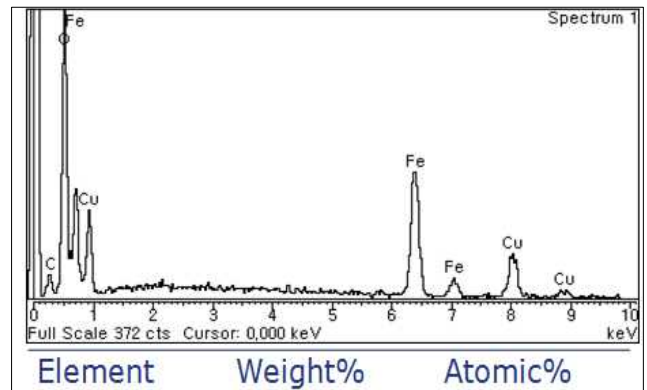


Fig. 5. EDS analysis of formed carbon nanomaterials.

3.3 탄소나노튜브로의 발전 가능성

Fig. 6은 실험을 통하여 생성된 와이어 형상의 합성물들의 TEM 사진이다.

Fig. 6(a)는 탄소나노튜브이고 Fig. 6(b)는 탄소나노섬유이다. 실험에서는 주로 탄소나노섬유가 발견되었다. Fig. 6(a)에서의 탄소나노튜브의 직경은 약 90 nm 전후이고 폭은 10 nm를 나타냈다. Fig. 6(b)의 탄소나노섬유의 폭은 20 nm 정도이다. 일반적으로 생성 메카니즘적으로 비교할 때 이 두 개의 합성물은 차이를 보이지 않는다.

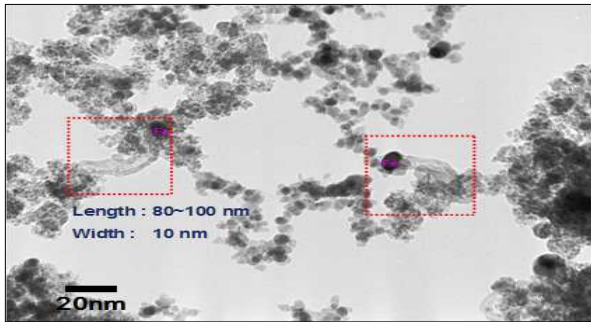
다만, 흑연층이 튜브형상을 보이는 것은 더 큰 에너지가 작용하여 성장속도가 빨랐음을 말해준다(이 등, 2004).

이러한 사실을 참고한다면 탄소나노섬유의 격벽을 튜브형상으로 발전시키기 위해서는 2가지의 변화가 필요하다.

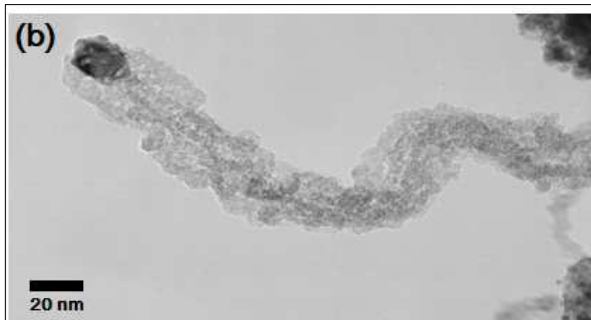
첫 번째는 촉매금속의 전환이다. 본 실험은 페로센 내에 있는 철(Fe)를 촉매로 사용한다. 이전의 화염합성 실험(Li et al., 2007)에는 주로 니켈(Ni)이 주로 사용되었는데 철은 니켈보다 용점이 높기 때문에 철보다 용점이 낮은 다른 금속을 촉매로 사용한다면 현재 수행한 실험에서 탄소나노튜브의 수율을 높은 수준으로 올릴 수 있을 것이다. 그러나 철의 높은 반응성을 활용하여 고순도의 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) 발전을 모색한다면 다른 방향으로의 모색이 필요할 것으로 생각하다.

두 번째는 화염온도의 상승이다. 화염 내 화학종의 큰 변화 없이 온도만의 변수로 접근이 가능하게 하여 탄소나노튜브 합성에 적합한 환경을 만들 필요가 있을 것이다.

친환경 선박용 재료인 탄소나노물질의 합성에 관한 연구



(a) Carbon nanotubes



(b) Carbon nanofibers.

Fig. 6. TEM images of nanomaterials formed on a TEM grid($\times 100$ K).

4. 결론

본 연구에서는 대항류 메탄 확산화염을 이용한 화염 합성법을 통하여 탄소나노물질의 합성에 관한 실험 및 수치 해석을 수행하였다. 실험에서는 대항류 메탄 확산화염 내에 첨가되는 수소의 비율과 첨가되는 수소의 비율에 따라 변화하는 화염 내 온도 및 샘플링 위치에 따른 탄소나노물질의 합성 특성에 대하여 알아보았다. 또한 화염내의 화학종이 탄소나노물질의 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 수치해석을 수행하였다. 이 연구를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 메탄/수소에 질소로 희석하여 대항류 확산화염의 연료로 사용할 때 수소의 첨가량이 10% 일 때 확산화염 온도가 증가하여 온도환경이 약 1500 K에서 와이어 형태의 탄소나노물질이 다량 생성되었다.

(2) 본 실험에서 합성을 위한 촉매금속으로 페로센을 사용하였으며 합성물의 성분을 분석한 결과, 페로센에 함유된 철(Fe)이 탄소나노물질의 합성에 관여하였다. 합성을 보면

본 실험이 니켈을 사용한 다른 화염합성과 비교하여 합성 온도에서 200 K 가량 차이를 보인 것은 촉매로 용점이 높은 철이 사용되었기 때문이다.

(3) 샘플링 위치를 통하여 탄소나노물질의 합성을 비교하였을 때 샘플링의 위치가 화염면에 가까울수록 합성이 잘 이루어졌는데, 이 때 탄소나노튜브의 합성을 위한 중요한 요소로는 높은 CO의 농도와 1500 K 정도의 온도의 역할이 중요하다는 것을 알 수 있었다.

(4) 실험이 합성물로 탄소나노섬유가 다량 생성된 것은 온도환경이 아직 철의 용융을 활성화할 수 있는 지점까지 올라가지 못한 것이라 해석되며, 화염의 온도를 높이거나 용점이 보다 낮은 촉매를 사용하여 성장속도가 빨라진다면 탄소나노튜브의 수율이 보다 상승할 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 국토해양부 소관 해양안전 및 해양교통시설기술포발 사업 녹색선박 TCS 시스템 구축 과제의 지원과 한국항공우주연구원의 주요사업으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 김동주, 김교선(2007), 기상 공정에 의한 나노 미립자 제조, 한국화학공학회지, 제45권, 제6호, pp. 536-546.
- [2] 류승철, 석중현, 한중훈(2009), 탄소나노튜브 합성 개발 동향, KIC News, 제12권, 제4호, pp. 1-12.
- [3] 박수진(2006), 탄소재료 원리와 응용, 대영사. pp. 225-316.
- [4] 이교우, 정중수, 강경태, 황정호(2004), 화염합성 시의 탄소나노튜브와 나노섬유의 생성 및 성장 메커니즘, 한국연소학회지, Vol. 9, pp. 18-24.
- [5] 투데이 에너지(2012), KR, 선박용 나노필터시스템 개발, 송명규 기자, <http://www.todayenergy.kr/news/articleView.html?idxno=70649>.
- [6] Gorbunov, A., O. Jost, W. Pompe and A. Graff(2002), Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes, Carbon, Vol. 40, pp. 113-118.
- [7] Hu, W., D. Gong, Z. Chen, L. Yuan, K. Saito, C. A. Grimes and P. Kichambare(2001), Growth of well-aligned carbon nanotube arrays on silicon substrates using porous alumina film as a nanotemplate, Appl. Phys. Lett., Vol. 79,

pp. 3083-3085.

- [8] Li, T. X., H. G. Zhang, F. J. Wang, Z. Chen and K. Saito(2007), Synthesis of carbon nanotubes on Ni-alloy and Si-substrates using counterflow methane-air diffusion flames, Proc. Combust. Inst., Vol. 31, pp. 1847-1859.
- [9] Mamalis, A. G, L. O. G. Vogtländer and A. Markopoulos (2004), Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes, Precision Engineering, Vol. 28, pp. 16-30.
- [10] Saveliev, A. V., W. Merchan-Merchan and L. A. Kennedy (2003), Metal catalyzed synthesis of carbon nanostructures in an opposed flow methane oxygen flame, Combust. Flame, Vol. 135, pp. 27-33.
- [11] Vander Wal, R. L., T. M. Ticich and V. E. Curtis(2000), Diffusion flame synthesis of single-walled carbon nanotubes, Chem. Phys. Lett., Vol. 323, pp. 217-223.
- [12] Yuan, L., T. Li and K. Saito(2003), Growth mechanism of carbon nanotubes in methane diffusion flames, Carbon, Vol. 41, pp. 1889-1896.

원고접수일 : 2012년 07월 11일

원고수정일 : 2012년 10월 08일 (1차)

2012년 10월 18일 (2차)

게재확정일 : 2012년 10월 26일