

## 기-고 유동층에서 Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT)의 합성

손승용, 이동현\*, 김상돈<sup>1</sup>, 성수환<sup>2</sup>, 박영수<sup>3</sup>, 한종훈<sup>3</sup>  
 성균관대학교 화학공학과, <sup>1</sup>한국과학기술원 생명화학공학과,  
<sup>2</sup>경북대학교 화학공학과, <sup>3</sup> 일진나노텍(주)  
 (dhlee@skku.edu\*)

## Synthesis of MWCNT (Multi-Walled Carbon Nanotube) in a Gas-Solid Fluidized Bed

Seung Yong Son, Dong Hyun Lee,\* Sang Done Kim<sup>1</sup>, Su Whan Sung<sup>2</sup> and  
 Young Soo Park<sup>3</sup>, Jong Hun Han<sup>3</sup>

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University

<sup>1</sup>Department of Chemical and Biomolecular Engineering & Energy and Environment  
 Research Center, Korea Advanced Institute of Science and Technology

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University

<sup>3</sup>Iljin Nanotech Co.

(dhlee@skku.edu\*)

### Introduction

탄소나노튜브는 1991년 Iijima박사에 의해 처음 발견된 이후, 높은 전기 전도성, 열 및 화학적 안정성, 우수한 기계적인 강도 등 물리적, 전기적 성질의 특이성 때문에 전 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다 (Joo *et al.*, 2003) 현재 여러 국가에서 21세기 첨단 전자 정보산업 분야의 경쟁력 확보와 고기능성 복합소재의 경쟁력 확보차원에서 국가적인 지원 아래 탄소나노튜브의 합성 및 응용에 대한 연구가 추진되고 있으며, 특히 디스플레이의 emitter로의 응용, 2차전지 및 연료전지, 반도체, 나노부품 및 시스템, 고기능 복합체 등에 관한 응용연구는 앞으로 더욱 활발해 질 것으로 전망된다.

지금 널리 사용되고 있는 CNT (Carbon nanotube) 합성법에는 크게 Arc 방전법, 플라즈마 합성법, 레이저 기화법, 기상 합성법, 열화학 기상증착법 (TCVD)등으로 나눌 수 있다. 그러나 이러한 기존의 합성법은 향후 산업전반에 필요하게 될 탄소나노튜브의 수요를 충분히 공급할 수 있을 만큼의 대량합성이 어려운 실정이므로 유동층 (Fluidized-Bed)을 이용한 새로운 대량 합성방법이 주목 받게 되었다. CNT의 물성은 합성온도, 합성시간, 유속, 조성비 등의 조건에 따라 달라진다. 따라서 많은 장점을 가지고 있는 유동층 합성법에서도 촉매와 CNT agglomerate를 유동시키면서 적정 수준의 합성 반응이 일어날 수 있도록 최적의 유속을 결정하고 높은 yield를 기대할 수 있는 합성온도, 시간을 찾아내는 일이 아주 중요하다고 할 수 있을 것이다.

본 실험에서는 먼저 어떠한 유속이 CNT합성에 적절한 유속인지, 그리고 반응 시간을 15,

30, 60, 120, 180, 240 min으로 증가시킴에 따라 CNT의 합성 수율, 성장 형태, 순도, growth rate 등이 어떻게 달라지는지, 그리고 gas의 조성비가 CNT 물성에 어떠한 영향을 미치는 지를 연구하였다.

## Experimental

실험에 사용된 반응기는 높이 1.0 m, 내경 0.053 m의 스테인레스 스틸로 제작되었고, 반응기의 최 하단에 스테인레스 스틸 튜브 배관이 연결되어 있는데 이 배관을 통해 MFC (mass Flow Controller)로 유량이 조절되는 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>가 공급된다. 이 반응기는 이들 기체가 촉매에 이르기 전에 예열시켜주는 하단 furnace, 반응열을 공급해 주는 상단 furnace, 그리고 상단 furnace 윗부분에 노출되어 있는 column 부분의 열 손실을 막기 위한 insulator, 마지막으로 비산되어 날아가는 입자들을 포집하기 위한 trap system이 설치된 vent부로 나뉘어진다. 사용된 기체분배기는 sintered metal로서 칼럼 하단부에 설치되었다. 하단과 상단부 furnace는 각각 별도의 온도 controller에 의해 온도가 control 되면서 칼럼의 내부온도가 조절되며, 그 정확한 내부온도를 측정하기 위해 기체분배기로부터 반응기의 최 상단 캡 부분에 이르기까지 각각 0.05 m, 0.15 m, 0.50 m, 0.75 m 지점에 4개의 thermocouple을 설치하였고 그 온도는 A/D 변환기를 통해 컴퓨터에 입력된다. Vent부에는 물이 채워진 아크릴제 trap 장치가 연결되어 있어 반응기에서 빠져나오는 비산입자를 포집하게 된다. 그리고 기체분배기 하단부의 예열부 칼럼 내부 온도는 아세틸렌이 촉매와의 반응 전에 자연 열분해가 일어나지 않도록 380 °C로 설정하였다. 본 실험에서 상온에서의 총 기체 공급유량은 2,000 sccm 또는 3,000 sccm의 두 유량으로 실험하였고 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 유량비는 1: 2: 1로 하였다. 촉매는 Fe / Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매로서 직경분포는 45 μm ~ 150 μm 이며 평균직경은 107.9 μm, bulk density는 1,000 kg/m<sup>3</sup> 이고 1회 실험에 30 g을 사용하였다. 실험방법은 아래와 같고 실험 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

1. 반응기 내의 기체분배기 위에 30 g의 촉매를 올려놓고 칼럼의 내부 온도가 상온에서 500 °C에 이를 때 까지 500 sccm의 N<sub>2</sub>를 지속적으로 흘러 보내다가 500 °C가 되면 H<sub>2</sub>를 추가로 500 sccm 지속적으로 흘러 보낸다.
2. 반응온도인 600 °C에 이를 때까지 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>를 지속적으로 공급하다가 600 °C가 되면 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>의 유량을 각각 1,000 sccm, 2,000sccm으로 늘려서 10분간 촉매를 원활하게 유동시키면서 환원시킨다.
3. 반응온도 600 °C에서 10분 간 촉매를 유동시키다가 아세틸렌을 공급한다. 이때 아세틸렌의 유량만큼 질소와 수소의 유량을 감소시켜서 gas의 총 유량이 3,000 sccm (적은 유량 조건에서는 2000 sccm)이 되도록 유지한다.
4. 설정된 반응시간이 완료되면 carbon source의 공급을 차단하고 furnace의 전원을 off시킨다.
5. 칼럼 내부 온도가 상온에 이를 때까지 지속적으로 500 sccm의 N<sub>2</sub>로 purge한다.

## Results and discussion

반응온도 600 °C 와 부피유속, 3,000 sccm의 조건에서 합성시간에 따른 carbon source의 전환율과 체적 증가비, 촉매의 growth rate를 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1의 결과를 보면 반응시간이 길어질수록 carbon source의 전환율, 생성물의 체적 증가비, 촉매의 growth rate가 함께 증가하는 것을 알 수 있다. 반응시간 15 min의 경우 전환율과 growth rate의 측정은 불가능 하였는데 그 이유는 반응 후의 생성물의 총 무게가 반응 전에 투입한 촉매의 총 질량보다 오히려 적었기 때문이다. 반응 중에 미세한 촉매들이나 CNT 입자들은 반응기 밖으로 빠져나가 버리거나 반응기 내벽에 부착되어 버리기 때문에 반응후의 생성물의 완전한 수거가 어려운 실정이다. Table 1에서 보는 결과만으로는 반응시간이 길수록 carbon source의 전환율이 높아지는 것으로 나타났으나 시간에 경과에 따라 지속적으로 CNT가 합성되고 있는 것인지 아니면 무정형카본이 증가되고 있는 것인지를 확인하기 위해 각 생성물들을 Raman spectra로 분석하였고 그 분석결과 그래프를 Fig. 2에 나타내었다. 무정형카본이 존재하는 1295  $\text{cm}^{-1}$  의 D band는 반응시간에 관계없이 비슷한 높이를 나타내고 있으나 결정성 탄소분자, 즉 CNT의 영역을 나타내는 1590  $\text{cm}^{-1}$  의 G band 에서의 각 피크 들은 반응시간이 길어질수록 낮아지는 경향을 나타내었다. 또한 30min, 60 min, 120 min의 합성시간으로 생성된 CNT agglomerate에서는 무정형탄소가 적게 보이고 180 min, 240 min에서 생성된 CNT agglomerate에서는 CNT가 보이지 않을 정도로 표면이 무정형탄소로 둘러싸여 있는 것을 SEM 사진으로도 확인할 수 있었다. 유동층 반응기에서 기체의 공급 유량의 결정 또한 상당히 중요한 의미를 가진다. 반응기 내의 촉매가 유동이 되기 위해서는 반드시 최소 유동화속도 ( $U_{mf}$ ) 이상의 유속을 유지해야 한다. 본 실험에 사용된 촉매의  $U_{mf}$ 는 약 1.2 cm/s 이고 600°C의 실제 반응에서는  $U_{mf}$ 의 약 4배속이 되는 유량인 2,000 sccm을 설정하여 실험을 하였다. 그러나 Fig. 3의 (a)에서 알 수 있는 것처럼 2,000 sccm의 유량에서 합성된 CNT 생성물에는 직경이 수 mm에서 수 cm에 이르는 상당히 큰 CNT agglomerate들 (덩어리에 가까운)이 포함되어 있었고 이 덩어리에서 채취한 샘플을 SEM으로 분석해 보니 성장이 완전히 이루어 지지 않은 CNT나 carbon 불순물들이 다량 포함되어 있었다. 기체의 공급유량을 3,000 sccm으로 증가시키고 실시한 합성실험에서는 Fig. 3의 (b)에서 보는 것과 같이 대부분 작고 균일한 size의 CNT agglomerate들이 생성되었고 이 sample을 SEM으로 분석한 결과 성장이 잘된 불순물이 비교적 적은 CNT가 다량으로 합성되었음을 알 수 있었다.

Table 1. 반응 시간에 따른 carbon source의 전환율과 체적증가비, CNT의 growth rate.

Reaction time, [min]	전환율, [%]	체적증가비, [%]	Growth rate [g CNT/g cat. S]
0	0	0	0
15	-	15	-
30	19.79	317	0.00530
60	39.06	483	0.01046
120	56.08	1500	0.01502
240	73.61	1933	0.01972

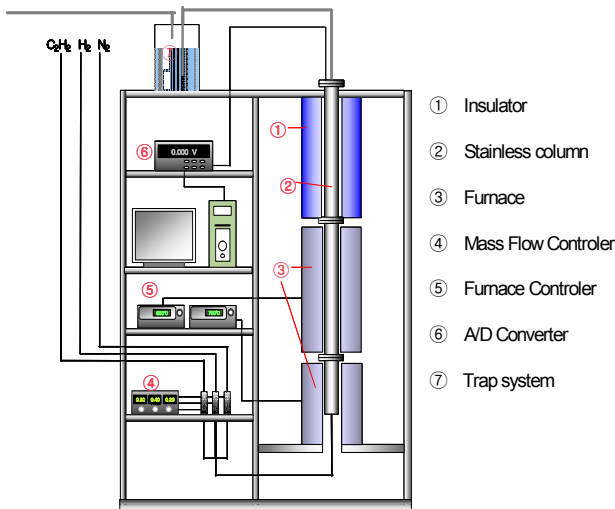


Fig. 1. 본 실험장치의 개략도.

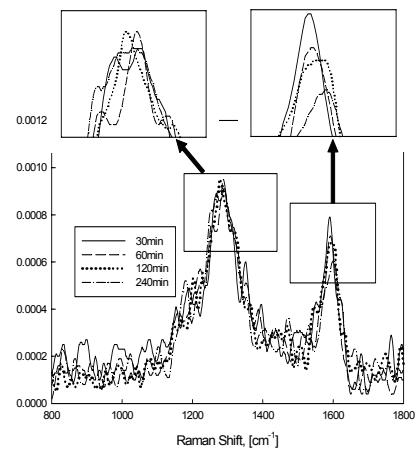
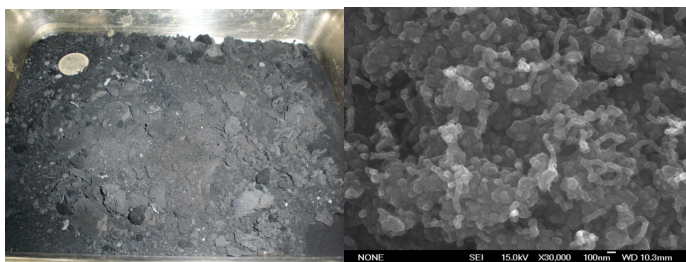
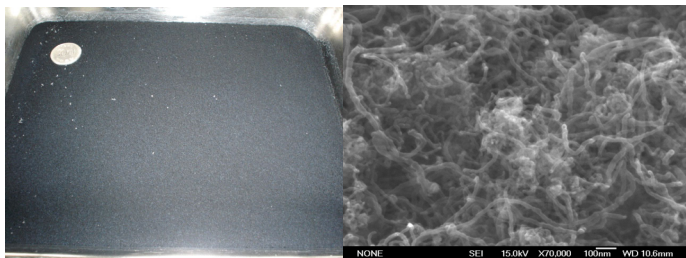


Fig. 2. 600°C 조건에서 반응시간의 변화에 따른 Raman spectra.



(a)총 기체 공급 유량이 2000 sccm일 때 합성된 생성물



(b)총 기체 공급 유량이 3000 sccm일 때 합성된 생성물

Fig. 3. 공급유량과 생성된 CNT agglomerate 직경 및 CNT 물성과의 상관관계.