

기-고 유동층에서의 탄소나노튜브(CNT) 합성에 대한 연구

손승용, 이동현*, 김상돈¹

성균관대학교; ¹한국과학기술원

(dhlee@skku.edu*)

A Study on the Synthesis of CNT (Carbon Nanotube) in the Gas-Solid Fluidized Beds

Seong Yong Son, Dong Hyun Lee* and Sang Done Kim¹

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,

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

(dhlee@skku.edu*)

서론

탄소나노튜브는 1991년 Iijima박사에 의해 처음 발견된 이후, 높은 전기 전도성 및 열·화학적 안정성, 우수한 기계적인 강도 등 물리적, 전기적 성질의 특이성 때문에 전 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다 (Joo et al., 2003). 따라서 미국을 위시하여 일본, 독일, 프랑스, 영국 등에서 21세기 첨단 전자 정보산업 분야의 경쟁력 확보와 고기능성 복합소재의 경쟁력 확보차원에서 국가적인 지원 아래 탄소나노튜브의 합성 및 응용에 대한 연구가 추진되고 있으며, 특히 디스플레이의 에미터로의 응용, 2차전지 및 연료전지, 반도체, 나노부품 및 시스템, 고기능 복합체 등에 관한 응용연구는 앞으로 더욱 활발하게 진행될 예정이다.

응용연구들이 가시적 성과를 내고, 상업화가 된다면 당연히 막대한 양의 탄소나노튜브 수요가 발생할 것이다. 그러므로 탄소나노튜브의 대량합성은 현재 상업적 응용 측면에서 가장 중요한 키 포인트라고 할 수 있다(Corrias et al., 2003). 그러나 주요국가에서 탄소나노튜브 연구에 심혈을 기울이고 있음에도 불구하고 탄소나노튜브에 관한 연구는 아직 국제적으로도 초기단계이며 고순도의 탄소나노튜브를 대량으로 합성하는 만족할 만한 기술은 아직 개발되지 않고 있는 실정이다. CNT의 상용화에 대비하기 위해서는 무엇보다도 탄소나노튜브의 대량생산기술 개발이 시급하다. 현재의 합성법으로는 향후 산업 전반에 필요하게 될 탄소나노튜브의 수요를 충분히 공급할 수 있을 만큼의 대량생산이 어려운 실정이기 때문에 새로운 대량합성방법으로 유동층 (Fluidized-Bed)을 이용한 CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) 합성법에 주목을 하게 되었다.

본 실험에서는 유동층을 이용한 CNT의 합성법에서 반응온도, 반응시간, 반응기체의 유량 및 유량 비를 변수로 하여 합성되는 CNT의 물리적 특성을 분석하여 최적의 CNT 합성조건을 제시하고자 한다.

실험

본 실험장치의 개략도는 Fig. 1에서 나타내었다. Sintered metal을 이용한 기체분배기가 설치된 내경이 0.05 m, 높이가 1m인 스테인레스 칼럼 내에 평균입경이 100 μ m이고 ρ_s 가 1900kg/m³인 철촉매를 일정량 넣고 이 스테인레스 칼럼을 furnace로 반응기 내의 온도가 약 650°C까지 상승하도록 가열한다. 스테인레스 칼럼 내에는 높이에 따른 4개의 thermocouple이 삽입되어 있어 칼럼 내의 온도분포를 한눈에 알 수 있도록 하였고 furnace의 온도는 콘트롤러에 의해 조절이 가능하다. Bed 내의 온도가 원하는 온도에 도달하면 CH₄, N₂, H₂를 공급해서 탄소나노튜브를 합성하게 된다. 이 때 공급하게 되는 CH₄, N₂, H₂의 유량은 각각 1000sccm, 1000sccm, 2000sccm까지 변화시킬 수 있다. 반응 도중이나 반응 후 생성되는 기체와 입자들은 물이 채워진 trap system에서 포집된 후 외부로 vent된다. 위의 실험방법을 기본으로 하여 반응온도를 500 ~ 700°C, 반응시간을 20 ~ 60분, 반응기체의 유량을 2000 ~ 8000 sccm으로 다양화 해서 원하는 물성의 CNT를 합성하는 최적 조건을 찾는다.

Fig. 2는 CNT의 합성 실험에 앞서 철촉매의 유동 특성을 조사하기 위해 실시한 실험에 관한 개략도이다. 내경이 0.056 m이고 높이가 1 m인 아크릴 칼럼 내에 평균입경이 100 μ m이고 ρ_s 가 1900 kg/m³인 철촉매를 15 cm로 채우고 기체분배기 바로 위와 기체분배기로부터 0.25 m 떨어진 지점 사이에 pressure transducer를 설치해서 유속이 변화하는 동안의 beds 내 압력강하를 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 3은 스테인레스 칼럼을 950 °C로 설정된 furnace로 가열했을 때의 시간에 따른 칼럼 내 온도 분포곡선을 나타낸 그래프이다. 촉매를 집어 넣지 않은 상태에서 N₂를 2000sccm으로 공급했을 때의 곡선으로서 각각 기체분배기 상단의 0.05, 0.15, 0.5, 0.75 m 지점에 설치된 thermocouple로 온도를 측정하였다. 실제적으로 철 촉매로 채워질 0.05 m지점의 온도는 furnace 가동 후 약 3시간 후에 목표 반응온도인 650 °C에 이르렀으며 기체분배기 상단 0.15m 지점의 온도는 약 850 °C로, 촉매를 채워 넣고 유동을 시킨 상태에서는 반응온도를 650°C ~ 850 °C의 범위로 설정이 가능하게 된다.

Fig. 4는 유속의 변화에 따른 beds 내의 압력강하를 나타낸 그래프이다. 철 촉매를 static bed height로 15 cm의 높이만큼 채워 넣고 유속을 0 ~ 9cm/s로 변화시켰을 때의 압력 강하와 고체 층 높이 변화를 측정함으로써 U_{mf} 와 U_{mb} 를 구할 수 있었다. U_{mb} 는 최소 기포생성 유속으로서 유속의 변화에 따른 $(L_f - L_m)/L_m$ 의 값을 플롯트 하여 구했는데 여기서 L_f 는 각 유속에서의 층 높이, L_m 은 최소유동화 속도에서의 층 높이이다. 그림에서 보는 바와 같이 Geldart A 입자는 U_{mf} 이상의 유속에서도 층이 계속 팽창하다가 초소 기포 생성유속 이상에 이르러서는 급격한 bubbling이 일어나게 되고 층 높이는 일정하거나 조금 감소하게 된다.

결론

탄소나노튜브의 합성실험에 앞서의 기초 실험 결과, 합성에 필요한 온도 범위인 500°C~850°C만큼 온도조절이 가능함을 알 수 있었고 유속에 따른 철 촉매의 Umf, Umb를 살펴 봄으로써 합성에 필요한 반응기체들의 적정유량 범위를 결정할 수 있게 되었다. 탄소나노튜브의 합성실험에서는 위와 같은 기초실험 데이터를 기초로 유동층이 가지는 장점을 활용하여 입경분포가 균일하면서 저직경인 탄소나노튜브를 합성하는데 주력할 수 있는 토대가 마련되었고, 향후의 합성실험에서는 반응온도와 반응기체의 유량 및 유량비, 반응시간, 촉매입자의 직경 등을 변수로 하여 탄소나노튜브의 평균직경과 직경분포에 대한 조업변수들의 영향을 고찰하고자 한다.

참고문헌

Joo, Y.-J., W.-W. So, H. Kim, H.-S. Choi, and S.-J. Moon: "Synthesis of Carbon Nanotube and Optical Application," *Trans of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **14**(3), 247~257 (2003).

Corrias, M., B. Caussat, A. Ayrat, J. Durand, Y. Kihn, Ph. Kalck, and Ph. Serp: "Carbon Nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process," *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 4475-4482 (2003).

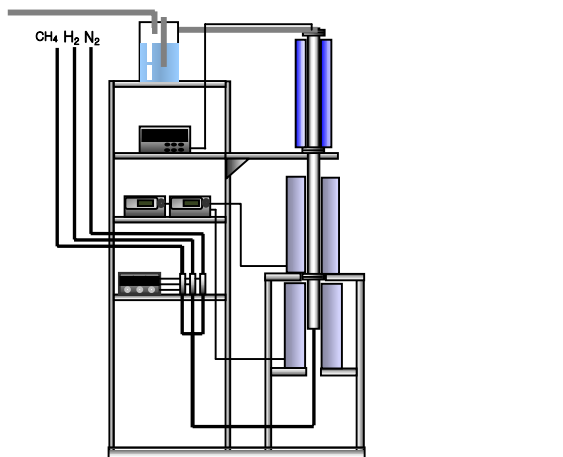


Fig. 1 유동층을 이용한 CNT합성장치의 개략도

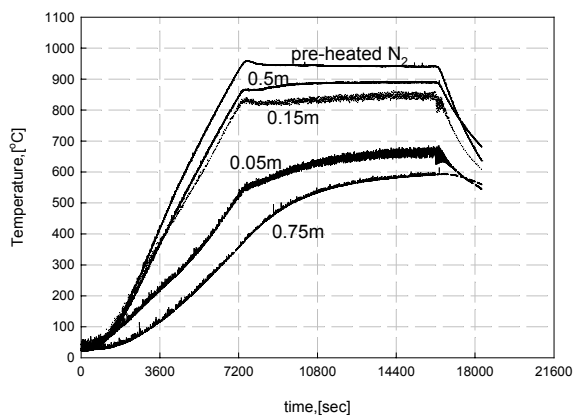


Fig. 3 Bed 내의 온도 분포 곡선

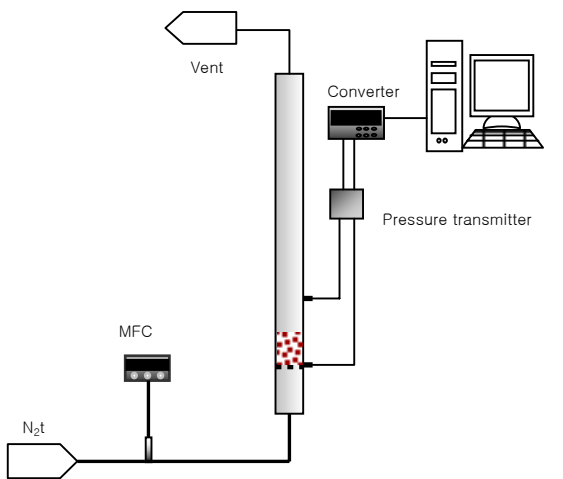


Fig. 2. 유속에 따른 Fe촉매의 유동화 특성 실험을 위한 장치의 개략도

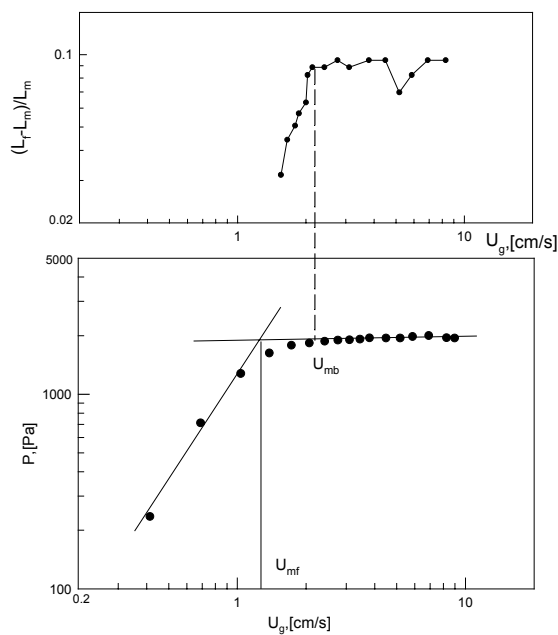


Fig.4 Fe 촉매의 U_{mf} 와 U_{mb} 의 비교