

유동층 반응기에서 Co-Fe-Mo/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 합성한 탄소나노튜브의 특성

정승우, 손승용, 이동현*
성균관대학교 화학공학과
(dhlee@skku.edu*)

Properties of carbon nanotubes synthesized using Co-Fe-Mo/Al₂O₃ in fluidized bed reactor

Seung Woo Jeong, Seong Yong Son, Dong Hyun Lee*
Department of Chemistry Engineering, Sungkyunkwan University
(dhlee@skku.edu*)

Introduction

탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)는 구조적인 특성에 기인하는 우수한 물리·화학적 성질이 발표되면서 전자, 재료, 기계 등의 다양한 분야에 응용할 수 있는 잠재력을 인정 받았다[1-4].

Laser-ablation, Electric-arc-discharge, Chemical Vapour Deposition(CVD)을 포함하여 여러 가지방법으로 CNTs의 합성이 가능하다[5-7]. CVD 방법 중에 촉매가 사용되는 Catalytic Chemical Vapour Deposition(CCVD)은 품질이 좋은 CNTs를 대량합성 할 수 있다.

CCVD방법에서 촉매는 CNTs의 물성을 조절하는데 많은 영향을 준다. 주로 촉매는 촉매 활성을 담당하는 전이금속(Co, Fe, Ni)이나 혼합금속(Co-Fe, Fe-Ni, Co-Ni)과 촉매의 기계적 강도의 향상과 비표면적의 증가를 위한 다공질의 지지체(MgO, Al₂O₃, SiO₂, CaCO₃)로 구성된다. 지지체 표면위에 촉매 활성을 띄는 전이금속 입자의 크기와 균일하게 분산된 정도에 따라 합성된 CNTs의 직경, 수율이 변화된다. CNTs의 합성은 고온에서 이루어지기 때문에 전이금속의 입자끼리 뭉쳐져 큰 입자를 형성하게 되는데, 지지체와 전이금속 입자의 상호작용이 강할수록 전이금속 입자의 이동을 방해하여 큰 입자의 형성이 적어진다[8]. 전이금속의 함량이 증가할수록 지지체 표면위에 전이금속 입자의 양이 증가하여 CNTs의 수율과 직경이 증가한다[9-11]. 연소 방법에 의한 촉매 제조 과정에서 연료로 사용되는 첨가제는 입체장애 효과로 전이금속의 크기와 분산정도에 영향을 준다. Cheung et al.[12]은 탄소사슬의 길이가 다른 oleic acid, lauric acid, octanoic acid를 사용하여 CNTs의 직경을 조절한 연구 결과를 발표하였다.

본 연구에서는 전이금속의 함량과 비율, 첨가제(citric acid)의 양을 조절하여 연소방법으로 제조한 Co-Fe-Mo/Al₂O₃촉매를 사용하여 유동층을 이용한 CCVD방법으로 합성한 CNTs의 직경과 수율의 변화를 관찰하고 유동층 반응기에서 저직경, 고수율의 CNTs를 합성할 수 있는 최적의 촉매 제조 조건을 결정하였다.

Experimental

Co-Fe-Mo/Al₂O₃ 촉매를 Combustion방법으로 제조하였다. 다양한 촉매 제조조건(Table 1)에 맞게 Cobalt(II) nitrate (97.0%, SAMCHUN), iron(III) nitrate (98.0%, DUKSAN), ammonium molybdate (98.0%, DAEJONG), Aluminum nitrate(98.0%, SAMCHUN)를 각각 정량하여 50ml의 증류수에 녹였다. 혼합용액에 Citric acid (99.5%, DUKSAN)를 정량하여 첨가하였다. 혼합용액을 550℃의 온도에서 20분간 연소시켰다. 유동층 반응기를 사용하여 탄소나노튜브를 합성하였다. Fig. 1은 CNTs의 합성에 사용한 유동층 반응기의 개략도이다. 기체 분산판은 sintered metal과 bubble cap 두 종류를 사용하였다. 제조된 촉매 2g을 정량하여 기체 분산판 위에 두고 반응기 내부의 공기를 제거하기 위해 N₂(400-3000scm)를 공급하면서 750℃까지 예열시켰다. 반응기 내부의 온도가 750℃에 도달하면 LPG와 H₂

를 각각 1500scm씩 넣어주면서 1시간동안 CNTs를 성장시켰다. Field emission scanning electron microscopy(FESEM)을 이용하여 합성된 CNTs의 형상을 관찰하고 직경을 측정하였다. Thermogravimetric analyzer(TGA)를 이용하여 합성된 CNTs의 순도를 계산하였다. 생성물의 수율은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Carbon yield}(g/g_{\text{cat}}) = \frac{M_p - M_c}{M_c} \quad (1)$$

M_p 는 생성물의 질량이고, M_c 는 반응하기 전에 넣어준 촉매의 질량이다.

Results and discussion

고수율의 CNTs를 얻기 위하여 전이금속의 함량을 50-80wt%로 증가시키며 촉매를 제조하였고, 제조한 촉매를 사용하여 CNTs를 합성한 결과 50wt%와 60wt%사이에는 생성물의 수율이 증가하였다. 하지만 60wt%와 70wt%는 비슷한 값을 얻었고, 80wt%에서는 오히려 수율이 감소하였다. 금속의 함량이 증가할수록 수율이 증가한다는 기존의 연구결과와 다른 현상이다. 이는 지지체 표면위에 분산되어 있던 전이금속 입자가 고온에서 주변의 입자들과 뭉쳐서 큰 입자들을 형성하는 현상으로 설명할 수 있다[13]. 전이금속의 함량이 증가할수록 합성된 CNTs의 직경이 증가하는 점도 이를 뒷받침 한다. 전이금속의 함량을 70wt%로 고정시키고 Co와 Fe의 비율을 조절하면서 제조한 촉매를 사용하여 합성한 생성물의 수율은

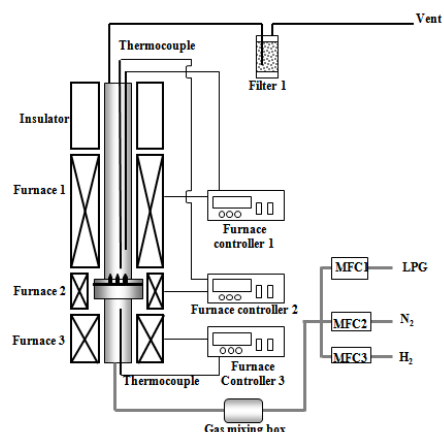


Fig. 1 Schematic diagram of fluidized bed reactor which used at synthesis of CNTs.

Table 1 Various preparation condition of catalyst, mean diameter and carbon yield of as-product synthesized using fluidized bed reactor

| | Metal loading (wt%) | Metal molar ratio (Co : Fe) | Weight of Citric acid (g) | Type of distributor | Mean diameter (nm) | Carbon yield (g/g _{cat}) |
|------|---------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------|--------------------|------------------------------------|
| ML-1 | 50 | 1 : 1 | 2 | sintered metal | 14.17 | 17.18 |
| ML-2 | 60 | 1 : 1 | 2 | sintered metal | 14.46 | 32.54 |
| ML-3 | 70 | 1 : 1 | 2 | sintered metal | 14.67 | 32.74 |
| ML-4 | 80 | 1 : 1 | 2 | sintered metal | 15.22 | 24.67 |
| MR-1 | 70 | 1 : 3 | 2 | sintered metal | 13.47 | 25.70 |
| MR-2 | 70 | 1 : 1 | 2 | sintered metal | 14.67 | 32.74 |
| MR-3 | 70 | 3 : 1 | 2 | sintered metal | 11.10 | 26.33 |
| MR-4 | 70 | 5 : 1 | 2 | sintered metal | 10.57 | 13.60 |
| WC-1 | 70 | 5 : 1 | 2 | bubble cap | 14.24 | 18.10 |
| WC-2 | 70 | 5 : 1 | 3 | bubble cap | 12.39 | 24.61 |
| WC-3 | 70 | 5 : 1 | 4 | bubble cap | 11.30 | 26.88 |
| WC-4 | 70 | 5 : 1 | 5 | bubble cap | 10.12 | 33.07 |

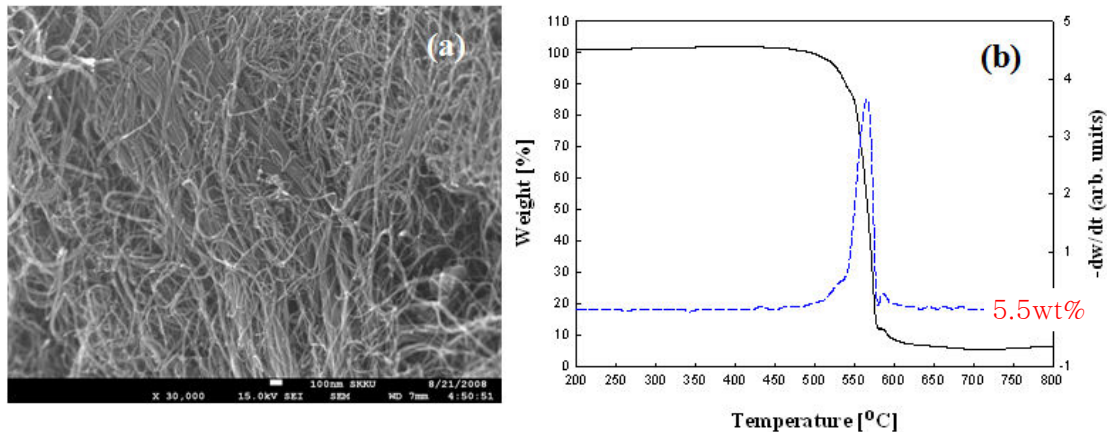


Fig. 2 (a) SEM image of carbon nanotubes synthesized(WC-4) and (b) TG and DTG of carbon nanotubes(WC-4)

Co:Fe=1:1(molar ratio)에서 가장 높은 수율을 얻었다. 선행 연구자들도 비슷한 결과를 발표하였다[14,15]. Co:Fe=1:1(molar)에서 Co의 비율이 증가할수록 직경이 감소하였다. Xiang et al.[16]은 Co입자가 지지체의 표면에 안정적으로 자리하고 있어 입자들 사이의 뭉침 현상을 방해하여 Co의 비율이 높은 조건에서 분산이 잘 되어 있다고 설명하였다. 전이금속의 함량이 70wt%이고 Co:Fe=1:1인 조건에서 합성한 촉매를 사용하여 합성한 생성물의 수율은 32.74g/g_{cat}으로 기존의 연구결과들에 비하여 높은 수율을 얻었지만 합성된 CNTs의 평균 직경은 14.67nm이다. 저직경의 CNTs를 합성하기 위해 Co의 비율을 증가시켜 수행한 실험에서 Co:Fe=5:1의 조건에서 10.57nm의 평균 직경으로 저직경의 CNTs를 합성하였지만 생성물의 수율은 13.60g/g_{cat}으로 Co:Fe=1:1의 비율에서보다 낮았다. 고수율을 유지하면서 저직경의 CNTs를 합성하기 위하여 연소방법으로 촉매를 제조 시, 연료로 사용되는 citric acid의 양을 2-5g으로 증가시키면서 촉매를 제조하였다. citric acid의 양을 증가시키면서 제조한 촉매를 사용할수록 합성된 CNTs의 직경이 감소하고 수율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. citric acid는 연소과정에서 연소되어 기체로 변하는데 많은 양의 citric acid가 기화되어 날아가면서 지지체는 많은 수의 기공을 형성하고 전이금속 입자가 분포할 수 있는 비표면적이 증가하게 된다. 또 citric acid의 양이 많아지면서 입체장애효과가 커지고 지지체의 표면에 작은 크기의 전이금속입자가 균일하게 분산된다. Fig 2는 WC-4를 사용하여 합성한 CNTs의 SEM image(a)와 TG-DTG 그래프(b)이다. SEM image를 보면 고밀도로 CNTs이 합성된 것을 확인할 수 있다. TGA곡선을 500°C에서 질량이 감소하기 시작하여 540°C부근에서 급격히 감소한다. Kitiyanan et al.[17]은 amorphous carbon은 450°C, SWCNTs는 500-600°C, MWCNTs는 700°C부근에서 산화한다고 발표하였다. 모두 산화하고 남아있는 5.5wt%의 metal oxide를 제외하면 carbon 생성물 중 CNTs의 순도는 97.8wt%이다.

Conclusion

전이금속의 함량과 비율, 그리고 첨가제의 양을 조절하면서 제조한 Co-Fe-Mo/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 유동층 반응기에서 CCVD방법으로 CNTs를 합성하였다. 전이금속의 함량과 전이금속의 비율은 CNTs의 직경과 수율에 영향을 주었다. 또한 연소방법으로 촉매를 제조할 때, citric acid의 양을 증가할수록 수율이 증가하고 직경이 감소하였다. 최적의 조건에서 제조한 촉매를 사용하여 고수율 저직경의 CNTs를 합성하였다.

References

- [1] S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, 363, 603-5(1993).
- [2] Baughman R H, Zakhidov A A, and de Heer W A, Carbon nanotubes - the route toward applications, *Science*, 297, 787-92(2002).
- [3] Dekker C, Carbon nanotubes as molecular quantum wires, *Phys. Today*, 52, 22-8(1999).
- [4] Fennimore AM, Yuzvinsky TD, Han WQ, Fuhrer MS, Cumings J and Zettl A, Rotational actuators based on carbon nanotubes, *Nature*, 424, 408-10(2003).
- [5] Bethune DS, Kiang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J and et al, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, 363, 605-7(1993).
- [6] Yacaman MJ, Yoshida MM, Rendon L and Santiesteban JG, Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, *Appl Phys Lett*, 62, 202-4(1993).
- [7] Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J and et al, Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science*, 273, 483-7(1996).
- [8] R.L. Vander Wal, T.M. Tichich, V.E. Curtis, Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth, *Carbon*, 39, 3377-3389(2001)
- [9] Mauron Ph., Emmenegger Ch., Sudan P., Wenger P., Rentsch S., Züttel A., Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe₂O₃/MgO, *Diamond and Related Materials*, 12, 780-785(2003)
- [10] Li H., Shi Ch., Du Xi., He Ch., Li J., Zhao N., The influences of synthesis temperature and Ni catalyst on the growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition, *Mater. Lett.*, 62, 1472-1475(2008)
- [11] Jeong H.J., An K.H., Lim S.C., Park M.S., Chang J.S., Park S.E., Eum S.J., Yang C.W., Park C.Y., Lee Y.H., Narrow diameter distribution of singlewalled carbon nanotubes grown on Ni-MgO by thermal chemical vapor deposition, *Chem. Phys. Lett.*, 380, 263-268(2003)
- [12] Cheung C.L., Kurtz A., Park H., Lieber C.M., Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2429-2433(2002)
- [13] Choi Y.C., Shin Y.M., Lee Y.H., Lee B.S., Park G.S., Choi W.B., Lee N.S., Kim J.M., Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, No. 17(2000)
- [14] Magrez A., Seo J.W., Miko C., Hernadi K., Forro L., Growth of Carbon Nanotubes with Alkaline Earth Carbonate as Support, *J. Phys. Chem. B*, 109, 10087-10091(2005)
- [15] Li Z., Little T., Dervishi E., Saini V., Xu Y., Riris A.R., Lupu D., Trigwell S., Saini D., Biris A.S., Micro-Raman spectroscopy analysis of catalyst morphology for carbon nanotubes synthesis, *Chem. Phys.*, 353, 25-31(2008)
- [16] Xiang X., Zhang L., Hima H.I., Li F., Evans D.G., Co-based catalysts from Co/Fe/Al layered double hydroxides for preparation of carbon nanotubes, *Appl. Clay Science*, 42, 405-409(2009)
- [17] Kitiyanan B., Alvarez W.E., Harwell J.H., Resasco D.E., Controlled production of single walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts, *Chem. Phys. Lett.*, 317, 497-503(2000)