

나노탄소섬유를 이용한 다공성 탄소담체의 제조와 반응 특성

김명수 · 정상원 · 우원준 · 임연수
명지대학교 세라믹 화학공학부
(1999년 1월 13일 접수)

Preparation of Porous Carbon Support Using Carbon Nanofiber and Its Catalytic Activity

Myung Soo Kim, Sang Won Jung, Won Jun Woo and Yun Soo Lim

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received January 13, 1999)

초 록

Fe-Cu 및 Ni-Cu 합금촉매를 각각 사용하여 CO-H₂, C₃H₈-H₂의 혼합가스로부터 화학증착법에 의해 양질의 나노탄소섬유를 제조하였다. 촉매의 조성과 반응온도에 따라 수율과 섬유의 구조가 다르게 나타났는데, Fe-Cu 촉매는 500°C 부근에서, Ni-Cu 촉매는 700~750°C에서 각각 높은 수율을 보였다. 합금촉매의 조성은 순수 금속에 비해 Ni 및 Fe의 함량이 50~90%인 합금에서 비교적 높은 수율이 얻어졌다. 나노탄소섬유의 비표면적은 Fe-Cu 촉매에서는 최고의 수율을 보인 500°C 부근에서 약 160~200 m²/g로 가장 높은 값을, Ni-Cu 촉매에서는 최고 수율을 보인 온도보다 약간 낮은 온도인 650°C 부근에서 약 200~300 m²/g의 높은 값을 나타내었다. 나노탄소섬유의 촉매담체로서 반응특성을 알아보기 위하여 Ni과 Co를 담지시켜 일산화탄소의 수소화반응을 수행하였다. 나노탄소섬유에 담지된 Ni과 Co 촉매입자는 6~15 nm의 입자크기로 분포되어 있었고, 일산화탄소의 수소화반응 속도는 다른 담체에 비하여 높게 나타났다.

ABSTRACT

The high-quality carbon nanofibers were prepared by chemical vapor deposition of gas mixtures of CO-H₂ and C₃H₈-H₂ over Fe-Cu and Ni-Cu bimetallic catalysts. The yield and structure of carbon nanofiber produced were altered by the change of catalyst composition and reaction temperature. The high yields were obtained around 500°C with Fe-Cu catalyst and around 700~750°C with Ni-Cu catalyst, and the relatively higher yields were obtained with the bimetallic catalyst containing 50~90% of Ni and Fe respectively in comparison with the pure metals. The carbon nanofibers produced over the Fe-Cu catalyst at around 500°C with the maximum yields had the highest surface areas of 160~200 m²/g, while the carbon nanofibers produced over Ni-Cu bimetallic catalyst showed the highest surface areas of 200~300 m²/g around 650°C, which was slightly lower than the temperature for maximum yields. In order to examine the characteristics of carbon nanofibers as catalyst support, Ni and Co metals were supported on the carbon nanofibers and CO hydrogenation reaction was performed with the catalysts. The particle size distribution of Ni and Co supported over the carbon nanofibers were 6~15 nm and the CO hydrogenation reaction rate with the carbon-nanofiber supported catalysts was much higher than that over the other supports.

Key words : Carbon nanofiber, Catalyst support, Chemical vapor deposition

1. 서 론

대부분의 불균일 촉매들은 그 제조과정 중의 열처리 온도나 반응 온도에서 불안정하기 쉬워 보통 담체 위에 분산시켜 사용한다. 기상반응에서 촉매가 사용될 때, 담체가 갖추어야 할 가장 중요한 성질은 열 안정성과 담지된 금속과의 반응성이다. 활성탄은 비표면적과 세공의 크기와 같은 물성을 제어하기 쉽고, 1200°C 이상까지 열에 안정하며, 금속과의 반응성도 상대적으로 약하고 폐촉매로부터

담지된 금속의 회수가 용이한 점 등 장점이 많아 담체로의 사용이 증가하고 있다.¹⁾ 하지만 활성탄은 기계적 강도가 낮고, 제조과정에서 불순물의 함입을 막을 수 없으며, 반응물 중 산소, 스팀, 이산화탄소 등 산화제가 존재할 때 산화되어 소멸될 수 있다는 단점을 가지고 있다. 최근 유기섬유를 탄화 및 활성화시켜 만드는 활성탄소섬유(activated carbon fiber)는 활성탄보다 충분한 기계적 강도, 넓은 비표면적, 균일한 표면 특성 등을 지니고 있어 활성탄 담체의 단점을 보완해 주고 있지만, 그 제조과정

이 복잡하고 가격도 비싼 편으로 대규모로 사용하기에 어려움이 있다.

나노탄소섬유(carbon nanofiber)는 극세섬유 형태의 탄소재료로서 일산화탄소나 탄화수소와 같이 탄소를 포함하는 기체상태의 화합물이 높은 온도의 Fe, Ni 및 Co 등의 전이금속 및 그들의 합금과 같은 금속 촉매입자 위에서 분해될 때 생성된다. 이러한 탄소재료는 보통 뛰어난 결정성과 순도를 지닌다. 나노탄소섬유의 직경은 촉매입자의 크기에 따라서 좌우되는데 2~100 nm 범위로 폭넓게 분포하며 그 길이는 5~100 μm 정도이다.³⁾ 나노탄소섬유의 구조는 일반적으로 직선형 구조를 나타내는데 이 경우 금속의 촉매입자는 섬유의 끝이나 중간 부분에 존재하며 이들은 섬유의 성장과정에서 금속표면에서 부서져 나온 것이다. 일반적으로 섬유의 직경은 촉매입자의 직경과 같으며 직선형 섬유 외에 반응조건에 따라 branched, twisted, helical형 등의 구조들도 발견되었다.³⁾ 이러한 나노탄소섬유의 구조는 제조조건에 따라 조절이 가능하며,⁴⁾ 활성탄소섬유와 마찬가지로 활성화하여 세공들을 조성하면 비표면적은 쉽게 증가시킬 수 있어, 그 성능이 활성탄소섬유에 필적하나 제조방법이 비교적 간단하고 반응조건에 따른 특성의 변화가 용이한 장점이 있다.

본 연구에서는 탄소담체의 장점들을 살리면서, 그 취약점인 기계적 강도와 순도를 개선시킬 수 있도록 담체용으로 사용할 수 있는 나노탄소섬유를 제조하고 제조조건에 따른 구조, 물성 및 수율을 조사하였다. 또한, 나노탄소섬유와 여러 가지 담체에 Ni와 Co이 담지된 촉매를 제조하여 일산화탄소의 수소화반응에 적용하였을 때, 담체의 물성에 따른 반응특성을 규명하여 보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료 및 분석

본 연구에 사용되는 금속 촉매들을 제조하기 위하여 nickel nitrate, copper nitrate, iron nitrate, ammonium bicarbonate 등의 1급 시약을 사용하였고 제조된 나노탄소섬유 중에서 금속 성분을 제거하기 위하여 1급 시약인 질산(OSAKA Co., Ltd. 순도 60%)을 희석시킨 산 처리하였다. 화학증착반응에 사용된 가스는 수소(순도 99.999%), 질소(순도 99.99%), 프로판(가정용 LPG, 순도 95%) 및 일산화탄소(순도 99.999%)이었다. 일산화탄소의 수소화반응에서 가스 생성물을 TCD(thermal conductivity detector)와 FID(flame ionization detector)를 직렬로 연결한 GC(gas chromatography)로 분석하였고, 헬륨(순도 99.999%)을 운반기체로 사용하여 TCD에서 일산화탄소를, FID에서 반응생성물인 탄화수소의 농도를 결정하였다.

2.2. 합금촉매의 제조

순수한 Ni와 Ni:Cu(9:1), Ni:Cu(7:3), Ni:Cu(5:5) 및 Ni:Cu(3:7)인 4 가지의 합금촉매를 공침법(co-precipitation)으로 제조하였다. 먼저, 각각의 조성에 대하여 5 g의 촉매를 제조하기 위하여 필요한 nickel nitrate 및 copper nitrate의 양을 계산하여 증류수 100 ml에 용해시켰다. 이 용액을 교반시키면서 15 g의 ammonium bicarbonate(금속의 몰당 2.2몰의 중탄산염)를 처음에 조금씩 넣으면서 용액이 혼탁해지기 시작하면 나머지 양을 한꺼번에 집어넣는 방법으로 침전을 형성시켰다. 생성된 침전은 불순물을 제거하기 위해 80°C 이상의 뜨거운 증류수를 넣고 교반한 다음 침전물을 가라앉게 하여 상등액을 제거하는 과정을 3~4 번 반복하여 충분히 세척하였다. 세척된 침전물은 진공하에서 여과시킨 후, 110°C의 오븐에서 24시간 건조시켰다. 충분히 건조시킨 시료를 마노 유발(agate mortar) 안에서 미세하게 분쇄시키고 산화물로 전환시키기 위해 400°C에서 4시간 동안 공기 중에서 소성시킨 다음, 500°C에서 총 유속이 100 ml/min이고 10 vol.% 수소로 희석시킨 질소 분위기에서 20시간 환원시켰다. 환원이 종료되면 실온까지 질소 분위기에서 냉각시키고, 1시간 동안 2 vol.%의 공기를 도입하여 촉매 표면을 부동태화(passivation) 시켰다. 최종 처리된 금속 미립자들을 마노 유발에서 수차례 미세하게 분쇄시킨 후 시료병에 담아서 화학증착반응 실험을 위해 보관하였다. 순수한 Fe와 Fe:Cu(9:1), Fe:Cu(7:3) 및 Fe:Cu(5:5)인 3 가지의 합금촉매를 iron nitrate 및 copper nitrate를 사용하여 제조하였는데, 그 제조방법은 Ni-Cu 합금촉매와 동일하였다.

2.3. 화학증착반응

화학증착반응을 위해서는 튜브형 전기로 내에 내경 8 cm, 길이 90 cm의 석영관 반응기를 사용하였다. 반응기에 유입되는 가스(수소, 질소, 일산화탄소 및 프로판 가스)의 유량은 needle valve로 조정되고 rotameter로 측정하였다. 여기서 수소, 일산화탄소, 프로판 가스는 반응가스이고 질소는 불활성 가스로 사용되었다. 나노탄소섬유의 제조를 위해 약 100 mg의 촉매를 담은 알루미늄 boat를 수평의 석영관 반응기의 중간 부분에 넣고 먼저, 실온에서 500°C까지 승온속도 10°C/min으로 질소 분위기에서 가열하고 500°C에서 2시간 동안 10 vol% 수소/질소 가스로 100 ml/min의 유속으로 환원시킨 다음, 원하는 반응온도까지 가열하였다. 환원이 완료된 후, 탄소를 포함하는 가스와 수소의 혼합물을 흘려보내며 화학증착반응을 수행하였다. Ni-Cu 촉매에서 일산화탄소는 증착반응이 일으키지 않았으며, 프로판-수소(4:1) 혼합물을 사용하여 나노탄소섬유를 제조하였다. 한편, Fe-Cu 촉매에서는 프로

관가스의 증착반응이 미미하였고, 주로 일산화탄소-수소 (4:1) 혼합물을 총 유속 250 ml/mm으로 흘려보내 나노 탄소섬유를 제조하였다. 보통 3시간 동안 반응시킨 후, 반응물의 공급을 중단하고 질소가스를 약간씩 흘려보내면서 상온까지 냉각시켰다. 냉각 후 생성된 carbon deposit의 질량을 측정하여 탄소수율을 계산하였고 물성분석과 촉매의 담지를 위해 시료병에 담아서 보관하였다.

2.4. 담지촉매의 제조

성장시킨 나노탄소섬유 안에 존재하는 금속입자들을 2 N의 질산용액으로 48시간 동안 처리하여 제거하였다. 흡착법을 이용하여 담체를 포함한 총 촉매질량의 5 wt.%에 해당하는 금속염(nickel nitrate 및 cobalt nitrate)을 아세톤에 녹여 나노탄소섬유에 다시 도입하고 110°C의 오븐에서 24시간동안 건조하였다. 건조된 촉매를 250°C의 공기 분위기에서 15시간동안 소성시켜 가용성 염을 비가용성 산화물로 전환하였다. 400°C에서 5시간 동안 헬륨에 희석된 10 vol.%의 수소를 흘리면서 환원시키고, 실온에서 1 시간동안 헬륨으로 희석된 2 vol.%의 공기를 주입하면서 촉매표면을 passivation시키는 과정을 거쳐 부하량 5 wt.%로 금속입자들이 분산된 촉매들을 생산하였다.

2.5. CO 수소화반응

고정층 반응기(fixed bed reactor, 내경 2 cm)에 촉매 시료 300 mg을 다공성 유리필터와 충전물에 의해 반응기의 가운데 부분에 고정시키고, 400°C에서 5시간 동안 10 vol.%로 헬륨에 희석된 수소로 환원시킨 다음, 원하는 반응온도(250~400°C)로 전환시키고 반응물인 CO/H₂/He 혼합 가스를 100 ml/mm의 유속으로 촉매층을 통과시켰다. 생성물의 조성은 주기적으로 GC에 의해 측정되었고, 촉매의 반응활성은 반응물의 전환율이나 반응속도로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노탄소섬유의 제조

여러 가지 합금촉매를 사용하여 나노탄소섬유를 제조하였으며, 순수한 Fe와 Ni를 사용하여 제조된 나노탄소섬유를 PF와 PN으로, Fe:Cu(a:b)와 Ni:Cu(a:b)로부터 제조된 나노탄소섬유를 FCa b와 NCa b로 간략하게 표기하였다. Fig. 1은 순수한 Fe와 조성이 서로 다른 Fe-Cu 촉매 하에서 온도의 변화에 따른 탄소수율, 즉, 반응가스가 지나고 있던 총 탄소 질량 중 고체상태의 carbon deposit으로 전환된 분율을 나타낸 것이다. 100 mg의 촉매를 사용하여 전체적으로 약 10~18%의 수율을 얻었다. 순수한 Fe 보다는 Fe-Cu 합금촉매에서 전반적으로 수율이 높았

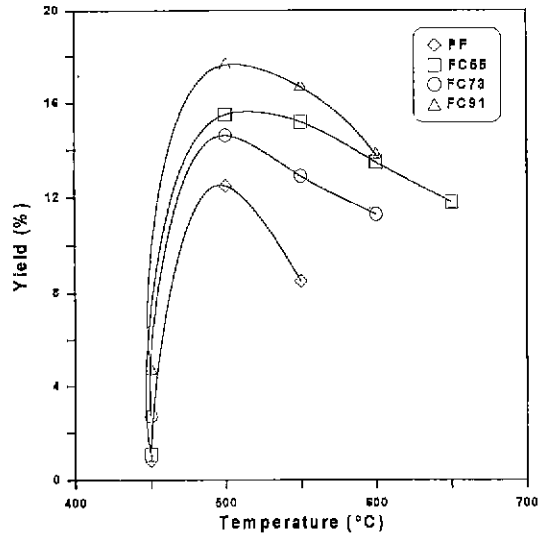


Fig. 1. Effect of temperature on carbon deposition from a carbon monoxide-hydrogen (4:1) mixture over Fe and Fe-Cu catalysts

다. 반응온도에 따른 수율의 변화는 낮은 온도에서 온도가 증가하면 급격히 증가하여 500°C 부근에서 최고의 수율을 보였고 온도가 더욱 증가되면 다시 수율이 감소하였다. 저온에서 온도가 증가될수록 수율이 증가하다가 고온에서 다시 수율이 감소하는 것은 나노탄소섬유의 성장 메커니즘으로 설명될 수 있다.⁹⁾ Somman 등⁶⁾은 섬유질의 한 방향으로 성장하는 것을 금속입자의 한쪽에서 일산화탄소의 분해에 의해 형성된 탄소 원자들이 iron carbide에 의해 흡착되고 이 원자들은 iron/carbon 계면으로 확산되어 폭연으로 결정화된다고 설명하였다. Baker 등⁷⁾은 이러한 섬유상 탄소의 성장의 메커니즘을 니켈/아세틸렌 시스템에서 4단계로 분류하였는데, 먼저 아세틸렌이 금속입자의 전면에서 흡착되고 분해되어 형성된 탄소 물질은 금속입자의 표면에 용해된다. 용해된 탄소는 입자의 안쪽으로 확산되고 촉매입자의 뒤쪽에 재석출되어 섬유의 본체를 형성하게 된다. 이때 일부의 탄소물질은 표면확산에 의해 이동되며, 두 가지 확산에 의한 탄소물질의 이동량이 흡착량보다 적으면 금속입자의 전면에서 탄소물질이 축적되어 불활성화가 일어난다고 설명하였다. 낮은 온도에서는 탄소물질의 확산과정이 윌속단계이고, 금속 내에서 탄소의 확산속도는 온도의 증가에 따라 빨라지므로 반응온도가 증가할수록 탄소수율이 증가하였다. 한편, 높은 온도에서는 온도가 증가될수록 탄화수소 및 일산화탄소의 흡착이 어려워지는데 이러한 흡착과정이 윌속단계가 되어 나노탄소섬유의 성장속도를 낮추는 것으로 설명하였다.⁹⁾

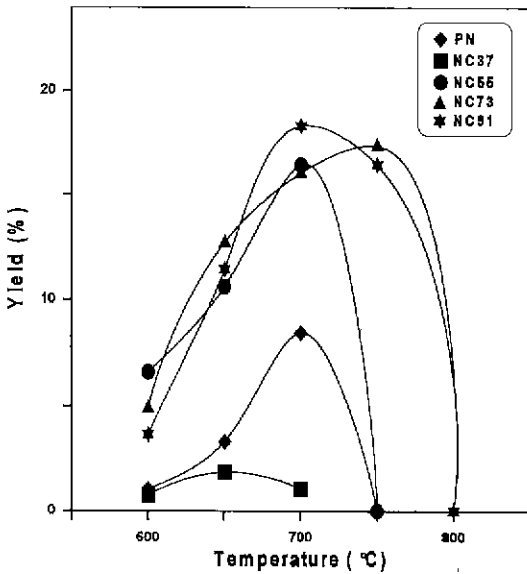


Fig. 2. Effect of temperature on carbon deposition from a propane-hydrogen (4:1) mixture over Ni and Ni-Cu catalysts.

Fig. 2는 순수 Ni과 조성이 서로 다른 Ni-Cu 촉매에서 온도의 변화에 따른 탄소수율을 나타낸 것이다. 반응 온도와 촉매의 조성이 수율에 미치는 영향은 대체적으로 Fe-Cu시스템의 경우와 같았다. 단 최고의 수율을 보인 온도가 Fe-Cu시스템에서는 500°C이었으나, Ni-Cu 촉매에서는 700~750°C 부근에서 수율이 가장 높았다. 이러한 최적 반응온도의 차이는 반응가스와 금속촉매 사이의 결합력과 반응가스에 따른 분해 메커니즘의 차이에 기인한 것으로, Kim³⁾은 Ni-Cu 합금촉매와 반응가스로 에틸렌을 사용하였을 때, 반응온도 600~700°C에서 최고의 수율을 얻었다. 촉매의 조성에 의한 영향은 순수한 Ni의 경우보다는 Ni이 50~90% 합금 되어있는 촉매에서 수율이 높게 얻어졌다. Nishiyama와 Tamai¹⁰⁾는 순수한 Ni보다 Ni-Cu 합금 촉매에서 나노탄소섬유가 잘 만들어지는 것은 탄소섬유의 성장이 시작되는 핵형성 과정에서 금속결정의 lattice defect, dislocation 및 grain boundary 등이 활성점 역할을 하는데, 이러한 활성점의 수가 합금에 의해 증가되며, 순수한 Ni에서 합금보다 금속입자의 표면에 불활성 carbon layer의 형성이 용이하며 이러한 carbon layer는 반응가스의 흡착을 차단시켜 섬유의 성장을 중단시키기 때문이라고 설명하였다. Ni-Cu 촉매의 경우 730°C를 넘으면 탄소수율이 급격히 감소하였고, 750~800°C 이상에서는 나노탄소섬유가 형성되지 않았는데, 이러한 촉매의 불활성화는 Ni-Cu 합금 촉매입자의 표면 조성이 주어진 가스 분위기에서 800°C 부근에서 급격히

변하여 화학증착반응에 활성이 전혀 없는 Cu로 둘러싸이기 때문이라고 설명할 수 있었다.⁹⁾

3.2. 나노탄소섬유의 물성 및 구조

Fig. 3은 Fe-Cu 합금촉매로 제조한 나노탄소섬유의 제조 온도에 따른 비표면적을 질소 흡착에 의한 BET 방법으로 측정된 결과이다. 최고의 수율을 보였던 500

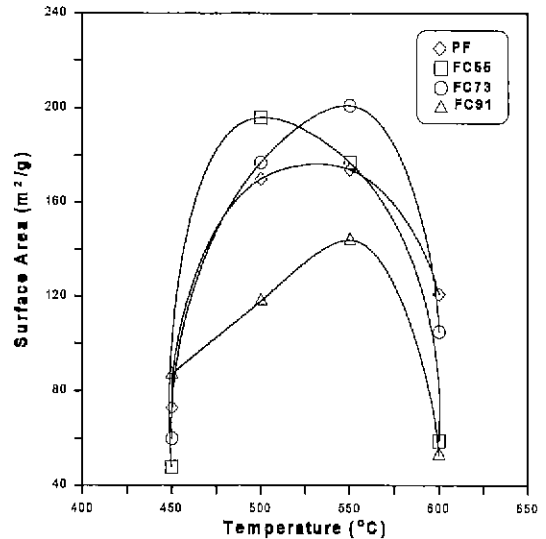


Fig. 3. Effect of decomposition temperature and catalyst composition on surface area of carbon nanofiber with Fe and Fe-Cu catalysts.

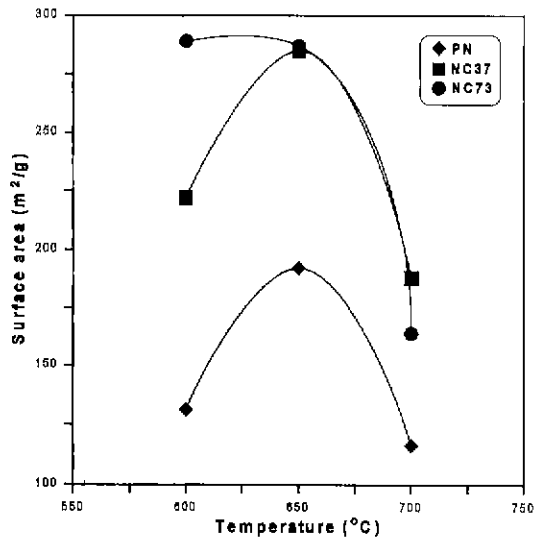


Fig. 4. Effect of decomposition temperature and catalyst composition on surface area of carbon nanofiber with Ni and Ni-Cu catalysts.

~550°C 부근에서 제조된 나노탄소섬유의 비표면적이 150~200 m²/g로 다른 온도에서 제조된 나노탄소섬유와

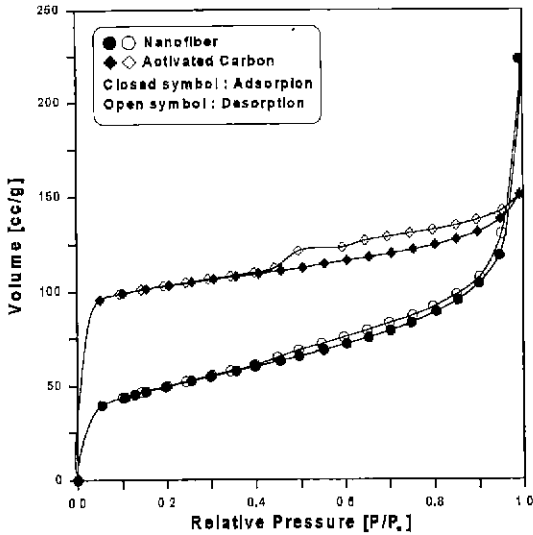


Fig. 5. N₂ Adsorption isotherms of activated carbon and carbon nanofiber

비교하여 높게 측정되었다. 촉매의 조성에 따라 비표면적의 차이를 나타내어, Fe:Cu(5:5)와 Fe:Cu(7:3)에서 제조된 나노탄소섬유가 가장 높은 비표면적을 가졌다. Fig. 4는 Ni-Cu 합금촉매에서 같은 방법으로 비표면적을 측정할 것으로, 최고 수율을 나타냈던 700~750°C 보다 낮은 온도인 650°C 부근에서 제조된 나노탄소섬유의 비표면적이 가장 높았다. 순수한 Ni보다 Ni:Cu(7:3)와 Ni:Cu(3:7) 합금촉매에서 제조된 나노탄소섬유의 비표면적이 상대적으로 높았고, 약 300 m²/g의 높은 값을 얻을 수 있었다.

Fig. 5는 나노탄소섬유와 활성탄에 대한 질소의 흡착등온선을 나타낸 것이다. 활성탄의 경우 기체의 압력이 높아지면 흡착량이 증가되다가 일정한 압력에 이르면 기체

Table 1. Pore Size Distribution of Carbon Nanofiber and Activated Carbon

	Micropore volume(cc/g) ~30 Å	Meso & macropore volume(cc/g) 30~2000 Å	Total pore volume (cc/g)
Nanofiber (FC55)	0.086	0.287	0.37
AC	0.44	0.05	0.49

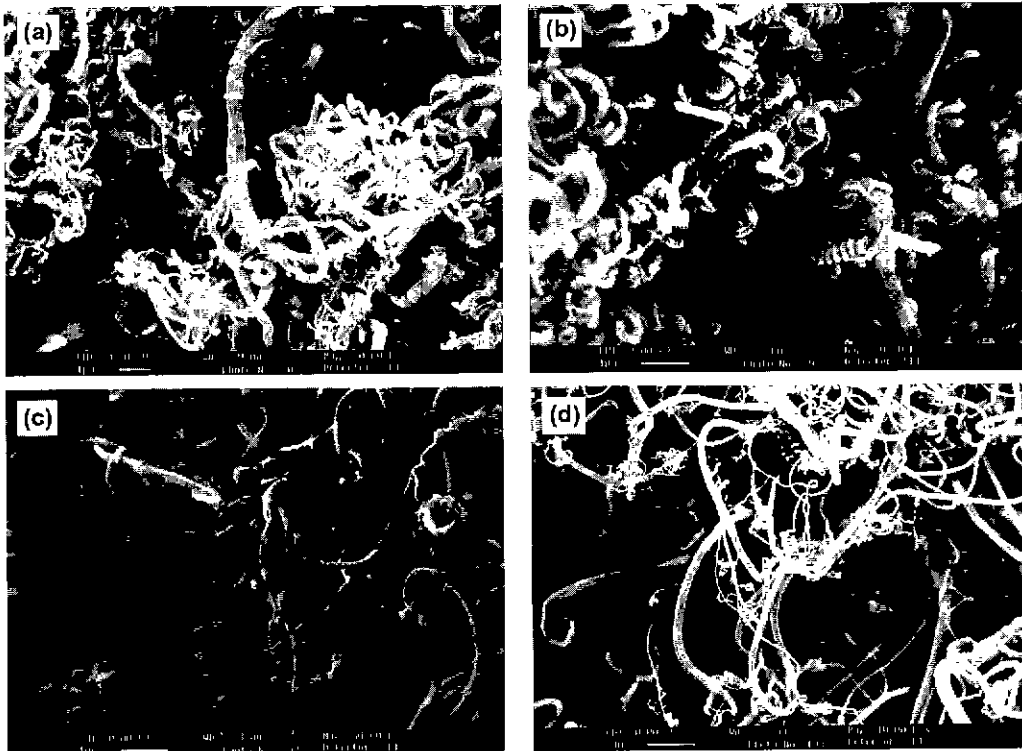


Fig. 6. SEM observation of various carbon nanofibers. a) PF at 550°C(×5000), b) Co/NC73(×100000), c) Ni/NC55(×100000), d) Ni/Ac (×100000) and e) Ni/TiO₂(×100000).

압력에 무관하게 흡착량이 일정해지는 type I의 형태를 나타내는 것으로 보아 아주 미세한 세공이 우세하다는 것을 알 수 있었고, 나노탄소섬유의 흡착동은선은 type II의 형태를 보여 micropore보다는 meso- 및 macropore가 지배적임을 알 수 있었다.^{11,12)} 전자현미경으로 관찰한 바에 의하면, 나노탄소섬유는 섬유 자체에 pore가 존재하지 않는 non-porous한 구조이고 탄소섬유들이 뒤엉켜 있는 사이 공간들이 pore의 역할을 하고 있는 것으로 판단되었다. 나노탄소섬유와 활성탄의 세공부피를 세공의 크기에 따라 나누어 Table 1에 나타내었는데, 활성탄은

30 Å 이하의 micropore가 주로 분포하고 나노탄소섬유는 mesopore 및 macropore가 주로 존재하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 순수한 Fe와 Fe-Cu 및 Ni-Cu촉매를 사용하고 최적의 반응온도라고 판단되었던 550 및 650°C에서 생성된 나노탄소섬유의 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 촉매의 조성에 따른 나노탄소섬유 구조의 변화를 보면, 순수한 Fe촉매에서는 섬유가 굵고, 직경이 균질하지 않았다. Fig. 1에 의하면 순수한 Fe촉매 하에서 가장 낮은 수율을 보였고, 비표면적도 상대적으로 낮은

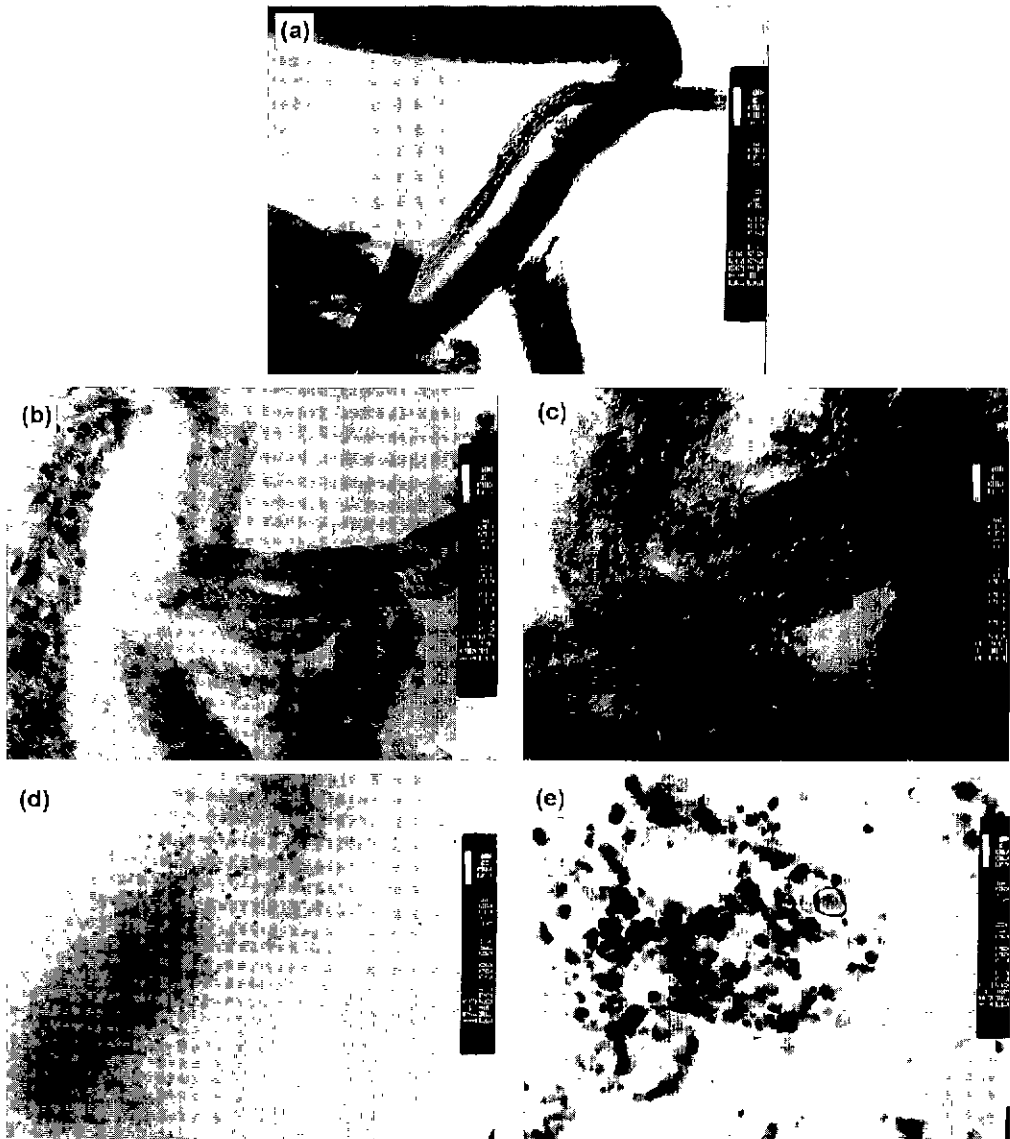


Fig. 7. TEM micrographs showing Co and Ni particles on carbon amnofiber and activated carbon supports a) Co/FC55 (×5000), b) Co/NC73(×100000), c) Ni/NC55 (×100000), d) Ni/Ac (×100000) and e) Ni/TiO₂(×100000).

값을 보였다. 한편 Fe-Cu 합금촉매에서는 일정한 굵기를 가진 나노탄소섬유들이 엉켜있는 형태를 이루고 있었는데, Fe:Cu(7:3) 촉매에서는 스프링 형태의 나노탄소섬유가, Fe:Cu(9:1) 촉매에서는 길고 곧게 성장한 직선형의 섬유가 주로 성장하였다. 즉, 합금촉매에서 Cu의 조성이 많아질수록 섬유가 성장할 때, 촉매입자에 비트는 힘(torsion)이 작용하여 스프링 형태의 나노탄소섬유가 형성되는 것으로 판단되었다. Fig. 3에 의하면 Fe:Cu(7:3) 촉매에서 성장한 나노탄소섬유가 가장 높은 비표면적을 나타내었는데, 이는 스프링 형태의 섬유가 서로 엉켜 보다 많은 세공의 역할을 하여서 높은 비표면적과 세공부피를 얻을 수 있었다고 판단되었다. Fe:Cu(9:1) 촉매에서는 수율이 가장 높았으므로, 나노탄소섬유가 상대적으로 빠른 속도로 성장하여 길고 곧은 형태를 이루는 것으로 판단되었다. Ni 합금촉매에서 제조된 나노탄소섬유의 구조도 Fe 합금촉매의 경우와 같은 경향을 나타내었으며, 순수한 Ni 촉매에서 제조된 나노탄소섬유에 비하여 Ni-Cu 촉매에서 제조된 나노탄소섬유는 곧고, 길게 성장한 섬유들이 뒤엉켜 있는 형태를 이루고 있었다.

3.3. 나노탄소섬유 담체촉매의 CO 수소화반응

Fig. 7는 Fe:Cu(5:5), Ni:Cu(7:3) 및 Ni:Cu(3:7) 촉매로 제조된 나노탄소섬유를 산 처리하여 잔유 금속을 제거한 시료 및 상업용 비표면적이 $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 활성탄에 Co 및 Ni를 담지시킨 촉매들을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 것이다. 전체적으로 금속촉매 입자가 골고루 분산되어 있었으며, 넓은 비표면적과 micropore가 발달한 활성탄(d)에는 가장 작은 10 nm 이하의 입자가 주로 분포하였다. 나노탄소섬유에는 중간 크기의 금속촉매 입자들이 분산되어 있었으며, 금속입자의 분산은 나노탄소섬유의 흑연구조에 영향을 받는 것으로 보인다. Fe-Cu 촉매(a)로 만들어진 나노탄소섬유는 섬유 길이의 수직 방향으로 흑연의 적층구조가 발달되어 있었고, Ni-Cu 촉매(b 및 c)의 경우는 Fig. 7에서는 섬유 내 구조가 명확하지 않지만, 고배율 TEM으로 관찰한 기존의 연구결과들^{13,14}에 의하면 오너무늬(herring-bone structure)의 흑연 적층구조가 발달한 것을 알 수 있었다. 전체적으로 Ni:Cu 촉매에서 제조된 나노탄소섬유에 보다 균일하고 많은 수의 금속촉매입자가 안착되어 있었다. 한편, TiO_2 에는 상대적으로 큰 금속입자들이 주로 분포되어 있었다.

Fig. 8은 나노탄소섬유(a)와 TiO_2 (b)에 담지된 촉매입자들을 크기별로 구분하여 분포를 산출해 놓은 것이다. 나노탄소섬유에는 6~15 nm의 크기를 가진 입자가 주로 분포되어 있었고, TiO_2 에는 11 nm 이상의 크기를 가진 입자가 주로 분포되어 있었다. 나노탄소섬유에 담지된 금속입자들이 상대적으로 균일한 크기 분포를 보였다. 담지촉

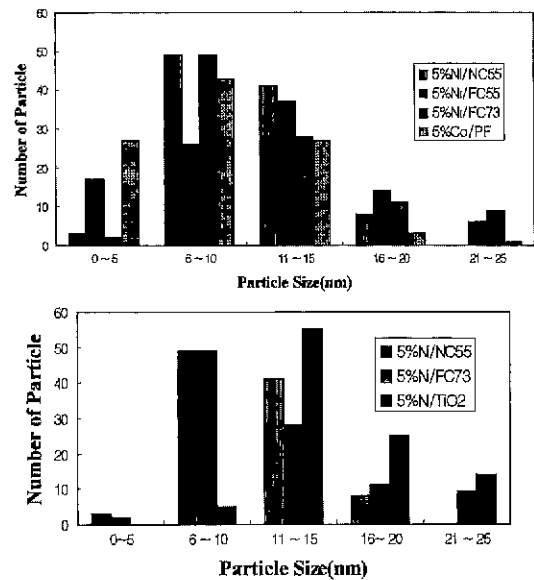


Fig. 8. Particle size distribution supported on various carbon nanofibers and TiO_2 .

매가 화학반응에 사용될 때, 담지된 금속입자의 크기에 따라 반응물의 흡착성질도 달라진다고 보고되었다.¹⁵ 예를 들어 일산화탄소가 Pd/C 시스템에 흡착될 때, Pd 입자의 크기가 5 nm보다 작으면 Pd(CO)의 형태로 흡착되며 흡착된 CO의 일부가 분해되어 PdC^+ 와 PdC_2^+ 이온이 생성되었다. 하지만 Pd 입자의 크기가 6 nm보다 크면 Pd(CO)*와 $\text{Pd}_2(\text{CO})^*$ 의 이온이 검출되었으나, 표면에 탄소는 축적되지 않았다. 즉, 금속입자의 크기가 작으면 꼭지점이 많아지고, 꼭지점 원자에서 일산화탄소가 분해되고 근처의 탄소와 쉽게 탄소층을 형성함을 볼 수 있었다.

Fig. 9은 여러 가지 담체에 Ni, Co를 담지시켜 촉매를 사용하고 반응온도 300°C 와 1 atm의 조건에서 일산화탄소의 수소화반응을 수행하여 메탄으로의 반응속도를 나타낸 것이다. 나노탄소섬유에 Ni과 Co를 담지시켜 얻은 반응속도는 다른 담체에 비하여 높게 나타났다. Fernandez-Morales 등¹⁶은 촉매의 성능은 금속의 분산도에 의존하며 금속의 분산에 영향을 주는 인자로는 담체의 표면적과 세공을이라 하였고, 금속의 분산은 촉매의 활동도와 선택도에 영향을 준다고 하였다. 또한, Rodriguez-Reinoso 등¹⁷은 담지된 금속촉매의 활성작용에 대한 중요한 인자로는 입자의 구조, 금속입자의 크기라 하였다. 나노탄소섬유에 담지된 Ni 입자의 크기는 6~15 nm로 고르게 나타났고 (Fig. 8), 세공구조는 mesopore 이상의 큰 pore가 주로 생성되어 있었다(Table 1). TiO_2 의 경우는 표면적과 pore volume이 너무 작고 촉매입자의 크기가 15 nm이상의 큰 입자가 주로 분포하고 있어 반응활성이 탄소담체에

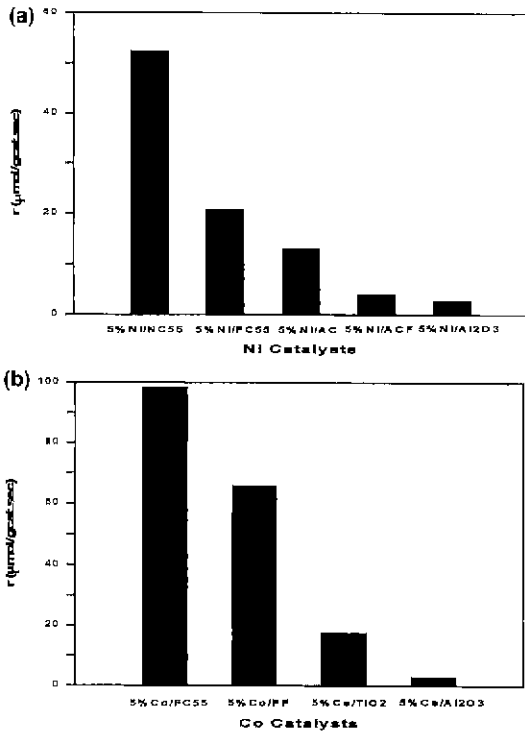


Fig. 9. CO hydrogenation reaction rates for Ni and Co catalysts over various supports at 300°C. P=1atm.

비하여 낮게 얻어졌다고 판단되었다. Ni/NC55의 경우가 Ni/FC55보다 높은 반응속도가 얻어졌는데 NC55가 FC55보다 비표면적이 크고, Fig. 7의 TEM관찰에서 나타난 것 처럼 Cu-Ni 촉매에서 제조된 나노탄소섬유가 Fe-Cu 촉매의 경우보다 균일하고 많은 수의 금속 촉매입자가 담지되어 높은 반응활성을 보인 것을 알 수 있었다. 활성탄이나 활성탄소섬유의 경우는 나노탄소섬유에 비하여 비표면적이 높게 나타났으나 주로 micropore의 구조로 이루어져 있기 때문에 촉매의 입자가 pore 내부로의 침투가 어렵고 촉매 입자가 pore의 입구를 막는 경우도 생겨 큰 pore로 이루어져 있는 나노탄소섬유에 비하여 반응이 용이하지 않았던 것으로 판단되었다. Chambers 등¹⁸⁾은 여러 가지 담체에 담지된 Ni 촉매들을 사용하여 1-butene과 1,3-butadiene의 수소화 반응속도를 비교하였는데, 나노탄소섬유에서의 전환빈도(turnover frequency)가, 즉 단위시간 당 활성점 당 반응분자수 활성탄에서 보다 3~4배 높게 얻어졌다. 그들은 나노탄소섬유에서의 높은 반응속도를 나노탄소섬유 담체의 화학적·구조적 특성에 따른 금속입자의 결정형태의 변형 및 발달한 적층구조에 따른 높은 전기전도성으로 인한 전자적 교란(electronic perturbation) 현상으로 설명하였다.

Fig. 10은 나노탄소섬유에 Ni, Co 그리고 TiO₂에 Ni

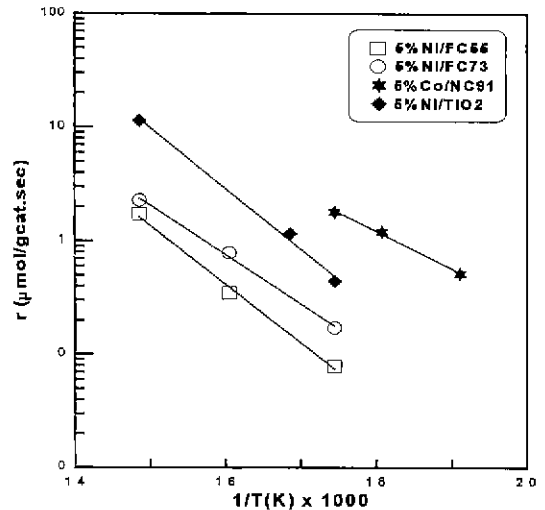


Fig. 10. Arrhenius plots for Co hydrogenation over Ni/carbon nanofiber, Co/carbon nanofiber and Ni/TiO₂ catalysts

을 담지시켜 메탄의 전환율에 대해 Arrhenius plot으로부터 활성화 에너지를 산출하였는데, 나노탄소섬유에 Ni를 담지시킨 경우는 20~25 kcal/mol, Co를 담지시킨 경우는 약 15 kcal/mol로이였으며, TiO₂에 Ni를 담지 시켜 얻은 활성화 에너지는 24 kcal/mol이었다. Mulay 등¹⁹⁾이 탄소담체에 Fe를 담지하여 일산화탄소의 수소화반응시켜 메탄으로의 전환율에 대하여 Arrhenius plot을 하여 얻은 활성화 에너지의 값은 22.8 kcal/mol으로, 본 실험에서 나노탄소섬유에 Ni, Co를 담지하여 얻은 활성화 에너지의 값과 비슷한 수준을 나타내었다.

4. 결 론

Fe-Cu, Fe, Ni-Cu 및 Ni 촉매 각 100 mg에 CO-H₂, C₃H₈-H₂의 혼합가스를 3시간 동안 통과시킴에 의해 화학증착반응을 시킬 때, 반응온도를 변화시키면서 최적의 나노탄소섬유 제조조건을 얻었고, 제조된 나노탄소섬유를 촉매담체로 사용하여 CO 수소화반응 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Fe-Cu 및 Fe 촉매에서는 CO:H₂(4:1) 혼합가스를, Ni-Cu 및 Ni 촉매에서는 C₃H₈:H₂(4:1) 혼합가스를 사용하였을 때, 나노탄소섬유가 잘 형성되었으며, 적정 온도범위에서 반응가스 중의 탄소가 고형화된 분율인 탄소수율은 13~18%이었다. Cu-Fe 촉매는 500°C 부근에서 Ni-Cu 촉매는 700~750°C에서 높은 수율을 보였고, Ni 및 Fe의 함량이 50~90%인 합금촉매에서 순수한 금속촉매에서 보다 높은 수율을 보였다.

2) 생성된 나노탄소섬유의 비표면적은 Cu-Fe 합금촉매

에서는 최고의 수율을 보인 500°C 부근에서 약 160~200 m²/g으로 최고값을 나타내었고, Cu-Ni 합금촉매에서는 최고 수율을 보인 온도보다 약간 낮은 온도인 650°C 부근에서 약 200~300 m²/g의 높은 값을 나타내었다.

3) 나노탄소섬유는 섬유 자체에 pore가 존재하지 않는 non-porous한 구조이고 탄소섬유들이 뒤엉켜 있는 사이 공간들이 pore의 역할을 하고 있으므로 흡착등온선은 type II의 형태를 나타내었고, 30 Å 이상의 mesopore 및 macropore가 주로 존재하였다.

4) 나노탄소섬유에 Ni과 Co를 담지시켜 얻은 반응속도는 다른 담체에 비하여 높게 나타났다. 활성탄이나 활성탄소섬유의 경우는 나노탄소섬유에 비하여 비표면적이 높게 나타났으나, 주로 micropore의 구조로 이루어져 있기 때문에 촉매의 blocking현상으로 mesopore 및 macropore가 존재하고 있는 나노탄소섬유에 비해 반응속도가 떨어졌다.

5) 나노탄소섬유에 Ni, Co를 담지시켜 일산화탄소 수산화반응 속도를 Arrhenius plot하여 활성화 에너지를 구한 결과, Ni을 담지시킨 경우 20~25 kcal/mol, Co의 경우는 15 kcal/mol로 얻어졌다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. W. Geus, in "Interfacial Phenomena at Carbon Surface," Workshop sponsored by the American Carbon Society, Atlanta, May, 1992, p. 22.
2. A. Oberin, M. Endo and T. Koyama, "Filamentous Growth of Carbon through Benzene Decomposition," *J. Crystal Growth*, **32**, 335-339 (1976).
3. M. S. Kim, "Influence of Selected Metal Catalysts on Carbon Filament Formation." Ph.D. Thesis, Auburn University, U.S.A., 1991.
4. M. S. Kim, N. M. Rodriguez and R. T. K. Baker. "The Role of Interfacial Phenomena in the Structure of Carbon Deposits," *J. Catalysis*, **134**, 253-268 (1992).
5. D. Y. Kim, "Preparation, Characterization and Application of Catalytically Grown Carbon Nanofiber," Master Thesis, Myongji University, 1997.
6. A. P. B. Sommen, F. Stoop and K. Van der Wiele, "Synthesis Gas Conversion on Carbon Supported Iron Catalysts and the Nature of Deactivation," *J. Catalysis*, **14**, 277-288 (1985).
7. R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates and R. J. Waite, "Nucleation and Growth of Carbon Deposits from the Nickel Catalyzed Decomposition of Ace-thylene," *J. Catalysis*, **26**, 51-62 (1972).
8. R. T. K. Baker and D. J. C. Yates, "Coke Formation on Metal Surfaces." *ACS Symposium Series*, **202**, 1-21 (1982).
9. N. M. Rodriguez, M. S. Kim and R. T. K. Baker, "Deactivation of Copper-Nickle Catalysts due to Changes in Surface Composition," *J. Catalysis*, **140**, 16-29 (1993).
10. Y. Nishiyama and Y. Tamai, "Filamentous Carbon Growth on Nickel-Iron Surfaces," *J. Catalysis*, **33**, 98-106 (1974).
11. W. Lu, and D. D. L. Chung, "Mesoporous Activated Carbon Filaments." *Carbon*, **35**, 427-436 (1997).
12. S. Lowell and J. E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity," 3rd ed., Chapman & Hall, 1991.
13. M. S. Kim, N. M. Rodriguez and R. T. K. Baker, "Carbon Nanofibers as a Catalyst Support," *Materials Research Society Symposium Series*, **368**, 99-104 (1995).
14. N. M. Rodriguez, A. Chambers and R. T. K. Baker, "Catalytic Engineering of Carbon Nanostructure," *Langmuir*, **11**(10), 3862-3966 (1995).
15. H. J. Jeon, "Catalysis an Introduction." 2nd ed, Hanlimwon, 1992
16. I. Fernandez-Morales, A. Guerrero-Ruiz, F. J. Lopez-Garzon, I. Rodriguez-Ramos and C. Moreno-Castilla, "Hydrogenolysis of n-butane and Hydrogenation of Carbon Monoxide on Ni and Co Catalysts Supported on Saran Carbons," *J. Catalysis*, **14**, 159-172 (1985).
17. F. Rodriguez-Reinoso, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz and J. D. Lopez-Gonzalez, "Hydrogenation of CO on Carbon-Supported Iron Catalysts Pre-pared from Iron Penta-Carbonyl." *J. Catalysis*, **21**, 251-261 (1986).
18. A. Chambers, T. Nomes, N. M. Rodriguez and R. T. K. Baker, "Catalytic Behavior of Graphite Nanofiber Supported Nickel Particles. 1. Comparison with Other Support Media," *J. Phys. Chem.*, **B 102**, 2251-2258 (1998).
19. L. N. Mulay, A. V. Prasad Rao, P. L., Walker, Jr. and K. J. Yoon. "Doped Carbon Black Catalyst Supports," *Carbon* **23**, **5**, 501-511 (1985).