

# 저압 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ar/O<sub>2</sub> 화염에서 PAHs 생성 특성 및 풀러렌(C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>) 합성에 대한 연구

이교우\* · 김용우\*\* · 황정호\*\* · 정종수\* · 최만수\*\*\*

## PAHs Formation Characteristics and Fullerenes (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>) Synthesis in a Low-Pressure C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ar/O<sub>2</sub> Flame

G. W. Lee, Y. W. Kim, J. Hwang, J. Jung and M. Choi

### ABSTRACT

Carbon molecules with closed-cage structures are called fullerenes (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>), whose applications include super-conductors, sensors, catalysts, optical and electronic device, polymer composites, and biological and medical materials. The synthesis of fullerenes has been recently studied with low-pressure benzene/argon/oxygen flames. The formation of fullerene is known as molecular weight growth processes of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbon). This study presents results of PAHs and fullerene measurements performed in a low-pressure benzene/argon/oxygen normal co-flow laminar diffusion flame. Through the central tube of the burner, benzene vapors carried by argon are injected. The benzene vapors are made in a temperature-controlled bubbler. The burner is located in a chamber, equipped with a sampling system for direct collection of condensable species from the flame, and exhausted to a vacuum pump. Samples of the condensable are analyzed by HPLC (High Performance Liquid Chromatography) to determine the yields of PAHs and fullerene. Also, we computed mole fraction of fullerene and PAHs in a nearly sooting low pressure premixed, one-dimensional benzene/argon/oxygen flame (equivalence ratio  $\phi = 2.4$ , pressure = 5.33kPa). The object of computation was to investigate the formation mechanism of fullerenes and PAHs. The computations were performed with CHEMKIN/PREMIX. As a result of this study, fullerenes were synthesized in a low pressure (20torr) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ar/O<sub>2</sub> flames and the highest concentration of fullerene was detected just above the visible surface of a flame.

**Key Words** : Fullerenes(풀러렌), PAHs(방향족 탄화 수소), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ar/O<sub>2</sub>(벤젠/아르곤/산소)

### 1. 서론

탄소 원자는 우리 주위에 가장 풍부한 원소중의 하나로서 고체 형태로 흑연과 다이아몬드만이 존재하는 것으로 알려져 왔다. 그러나 순수한 탄

소만으로 이뤄진 축구공 형태의 풀러렌이란 물질은 1985년 Smalley와 Kroto 연구팀에 의해 60개의 탄소가 모인笼체 화합물의 안정도가 발견되었다. 풀러렌은 한 종류의 원소로 되어 있고(C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, ...) 축구공 모양의 구형으로 대칭이며 지름이 약 7Å인 비극성(non-polar)의 분자다. 또한 비극성 용매(벤젠, 톨루엔 등)에 잘 녹고, 속이 비어있는 특징을 가지고 있으며, 그 내부에는 주기율표에 있는 어떤 원소도 포함할 수 있을 정도

\* KIST 지구환경연구센터

\*\* 연세대학교 기계공학과

\*\*\* 서울대학교 기계공학과

의 공간이 존재한다. 플러렌 연구가 갑자기 촉진된 것은 C<sub>60</sub>에 알칼리 금속이 혼입되면 초전도체가 된다는 보고가 있는 이후이다. 특히 K과 Rb이 함께 혼입될 경우, 전이온도(transition temperature.)가 높아서 42.5°C이하의 온도에서 초전도체가 되는 것으로 알려져 있다. 최근 플러렌 유도체(fulleroids)를 만드는 연구가 매우 활발히 진행되고 있는데[1-3], 응용 분야로는 폴리머, 박막(thin film), 배터리, 고온 초전도체에서부터 촉매, 약물 전달 물질, 그 외 다양한 용도가 있다. Fig. 1은 오각 및 육각 고리로 구성된 플러렌 C<sub>60</sub>의 분자구조를 보여주는 그림이다.

지금까지의 플러렌 제조는 주로 탄소봉과 전기 아크를 사용한 배치(batch)식 방법을 이용하였으며[4] 최근에는 화염을 이용한 연소 방식이 소개되었다[5-7]. 연소 합성은 화염내의 고온 상태에서 물질을 합성하는 방법으로, 고 비용의 전기가 필요 없고, 탄소봉에 비해 저렴한 액체 연료를 사용할 수 있으며 대형화가 용이하고, 화염을 통한 다양한 공정제어를 할 수 있는 장점이 있다. 연소 합성법에 의해 플러렌을 합성하는 기초 실험이 몇 개의 연구자 그룹에서 수행되었고, 여러 연소 방식에서 플러렌을 얻어낸 사례가 있다. 이러한 방법은 고온 상태의 균일 기체 상 반응이므로 특성이 우수한 물질을 생산할 수 있는 장점이 있으며, 반응 물질의 혼합, 균질(homogeneous) 반응 상태를 유지하는 기술, 반응의 촉진기술, 생성 물질의 포집 및 분리 기술, 저압 상태 유지 기술이 필수적이다. 벤젠(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)과 산화제를 이용해 연소하면 아로머(aromers, hydrogen-rich PAHs)를 통해 매연입자와 플러렌이 생성되는데 Fig. 2는 Richer등[6]이 제시한 플러렌 생성경로를 정성적으로 표시한 것이다. 이 모델에 의하면 Naphthalene[C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>]은 Naphthalene 라디칼과 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-첨가 / H-이탈반응으로 형성되고, 아세틸

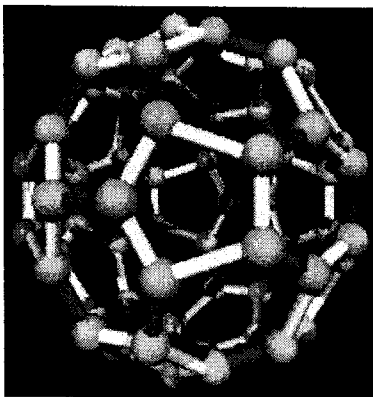


Fig. 1 Molecular structure of the fullerene C<sub>60</sub>

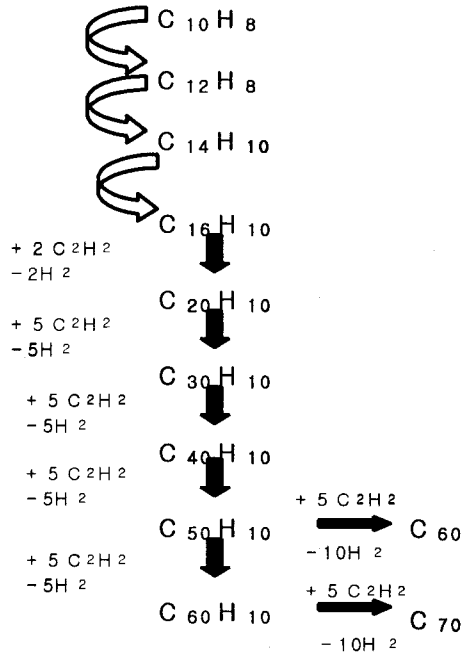
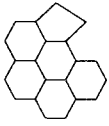
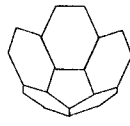


Fig. 2 Outline of the pathway for C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> formation

렌 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>와 Naphthalene 라디칼의 계속적인 반응으로 Acenaphthalene[C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>]이 생성된다. Phenanthrene[C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>]은 주로 Biphenyl 라디칼과 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 반응에 의해 형성되고, 이후 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 또는 Naphthalene 라디칼과의 반응으로 Fluoranthene [C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>]이 형성되고, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-첨가/H-이탈반응을 주 반응으로 하여 가장 작은 사발 모양을 가지는 PAH인 Corranulene [C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>]을 형성하게 된다. Corranulene으로부터 half-bucky [C<sub>30</sub>H<sub>10</sub>] → two-thirds-bucky [C<sub>40</sub>H<sub>10</sub>] → expanded-bucky [C<sub>50</sub>H<sub>10</sub>]의 과정을 거쳐, C<sub>60</sub>과 C<sub>70</sub>이 형성된다.

이와 같이 플러렌 생성에 큰 영향을 미치는 PAHs는 이차원의 carbon-rich 분자이고, 가장 작은 PAH로 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>에서 큰 것으로는 C<sub>320</sub>H<sub>50</sub>까지 다양하다. PAH의 가장 공통적인 구조는 육각형의 벤젠(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)이고, 구조적 다양성은 더해지는 오각형 모양의 분자들 때문에 생긴다. 오각형 모양의 분자들이 벤젠들과 외곽에서 경계를 이룰 때는 평면 구조를 갖고, 벤젠들 사이에 들어갈 때는 입체 구조가 된다. C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>의 예를 들면, Fig. 3의 Dicyclopentapyrene은 전자의 경우고, Corannulene은 후자의 경우다[7]. Table 1은 오각형 분자가 포함된 주요 PAHs의 명칭, 기호 및 분자 모형을 나타낸 것이고, Table 2는 육각형의 벤젠으로만 이뤄진 주요 PAHs의 명칭, 기호

dicyclopentapyrene (C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>)corannulene (C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>)

**Fig. 3 Five-membered rings only cause strong molecular distortions when they are bordered by six-membered rings**

및 분자 모형에 대해 나타낸 것이다.

그동안 수행된 화염을 이용한 플러렌 생성연구는 다음과 같다. Richter등[6]은 당량비와 압력을 변화시키면서 예혼합 화염에서 화염높이별 주요 PAHs와 플러렌의 물분율을 계산하여 실험값과 비교했다. McKinnon[8]은 온도를 함수로 C/H비, 압력, 산소 원자 농도에 따른 C<sub>60</sub>의 질량분율을 계산하여 C<sub>60</sub>의 최적 생성조건은 온도 2100K, 압력 40 torr, C/O비 0.96이라고 예측하였다. Pope와 Howard[9,10]는 압력과 온도를 변수로 하여 주요 PAHs와 C<sub>60</sub> 그리고 C<sub>70</sub>의 양을 평형계산을 통해서 구하였다. Howard등[11-13]은 저압 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ar/O<sub>2</sub> 예혼합 화염을 사용하여, 버너로부터 높이별로 각기 다른 양의 플러렌을 얻어낼 수 있었고, McKinnon등[14]도 역시 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ar/O<sub>2</sub> 예혼합 화염을 사용하여 당량비 변화(2.2 ~ 2.5), 압력 변화(20 ~ 40torr), 아르곤 물분율 변화(0 ~ 45%)에 따라 플러렌 양을 측정하였고, 계산값과 비교하였다. PAHs의 연구로써는 Richter등[15]이 아세틸렌 화염을 이용하여 PAHs의 종류 및 조성비를 음이온 MS(mass spectrometer)를 사용하여 분석하였다. Pope등[7]은 주요 PAHs의 생성 및 플러렌의 생성에 대해 화학적으로 연구한바 있다. Richter등[6]은 플러렌과 PAHs의 화염 높이별 종류 및 생성량 예측 외에도 가상적인 플러렌 합성 모델을 제시하였다. 또한, Grieco등[13]은 매연입자와 플러렌 사이에서의 관계를 매연입자를 중심으로 하여, HRTEM 사진을 이용하여 비교 분석하였다.

본 연구에서는 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ar/O<sub>2</sub> 저압 예혼합화염에서 플러렌 생성 메커니즘에 관여하는 주요 PAHs와 플러렌의 온도에 따른 물분율을 CHEMKIN/PREMIX를 이용하여 계산하였다. 또한, 실험적 연구로서 760, 150, 20torr에서의 플러렌의 생성유무를 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ar/O<sub>2</sub> 확산화염 실험을 통해 알아보았으며, 20torr에서 버너와 샘플링 프로브와의 거리를 50, 60, 70, 80mm로 달리하여 실험하여 화염 길이와 플러렌 생성량의 상관 관계에 대하여 고찰하였다.

## 2. 이론적 연구

### 2.1 CHEMKIN Code

대표적인 화학반응 계산용 상용 프로그램인 CHEMKIN/PREMIX와 화학반응 데이터 베이스 (<http://web.mit.edu/anish/www/MITcomb.html>)를 이용하여 PAHs와 플러렌(C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>)의 물분율을 1차원 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ar/O<sub>2</sub> 저압 예혼합 화염에서 계산하였다. 계산수행 시 C<sub>60</sub>과 C<sub>70</sub>의 생성과정은 플러렌의 전구물질인 PAHs의 연속적인 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-첨가/H-이탈반응이 주 반응으로 작용하였다.

**Table 1 Five membered ring containing PAH species**

Name	Molecular structure	Chemical formula (Molecular weight)
Acenaphthalene		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> (152 amu)
Fluoranthene		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> (202 amu)
Benzo[a]fluorene		C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> (216 amu)
Cyclopenta[cd]pyrene		C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> (226 amu)
Benzo[k]fluoranthene		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> (252 amu)

**Table 2 Neutral PAH species**

Name	Molecular structure	Chemical formula (Molecular weight)
Nnaphthalene		C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (128 amu)
Pyrene		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> (202 amu)
Chrysene		C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> (228 amu)
Benzo[a]pyrene		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> (252 amu)
Coronene		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> (300 amu)

계산에 쓰인 종은 246가지이고, 834개의 반응으로 이루어졌으며, Fig. 4와 같이 버너로부터 5cm 높이까지의 온도분포를 가정하였다. 온도분포를

보면, 화염대는 0.5-1.0cm 사이에 존재함을 알 수 있다. 화염대 하류는 산화제가 거의 없는 고온의 영역으로 플러렌 생성에 좋은 조건이 되고 있다. 본 연구에서는 당량비를 2.4, 압력을 40torr, 유량을 0.00231g/cm<sup>2</sup>-sec, Ar 불분율을 10%로 설정하고 계산을 수행하였다.

2.2 계산결과

Fig. 5-7은 Fig. 2에서 설명된 플러렌 생성과정에 기여하는 PAHs중에 몇몇 주요 종들과 플러렌(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>)에 대한 계산 결과다. 계산 결과에서 주요 PAHs와 플러렌의 생성, 소멸 경향을 알 수 있다. PAHs 중 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub> 등은 일정 범위에서 최대 생성량을 나타내다가 급격히 소멸하는 경향을 나타내었고, 연소과정에서의 중간 생성물의

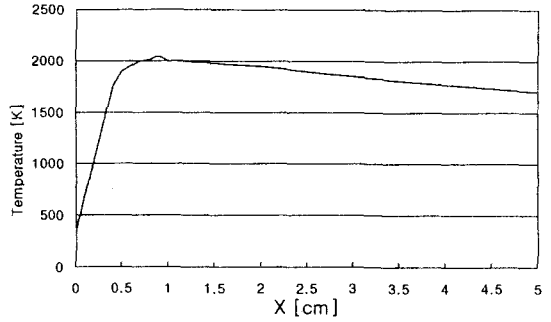


Fig. 4 Temperature profile

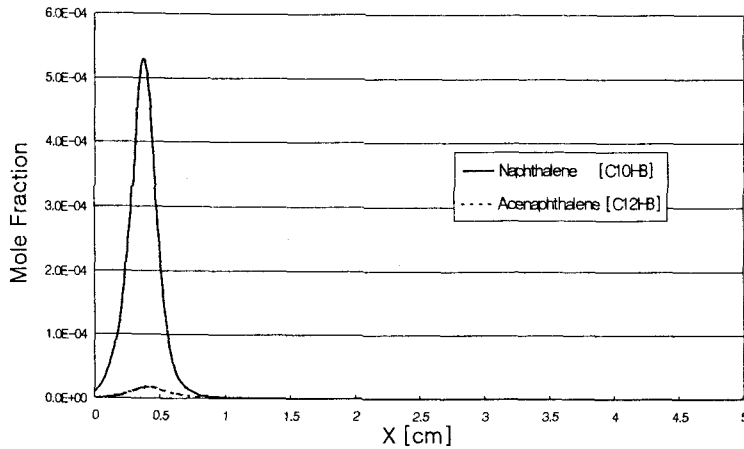


Fig. 5 Mole fraction of Naphthalene[C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>] and Acenaphthalen

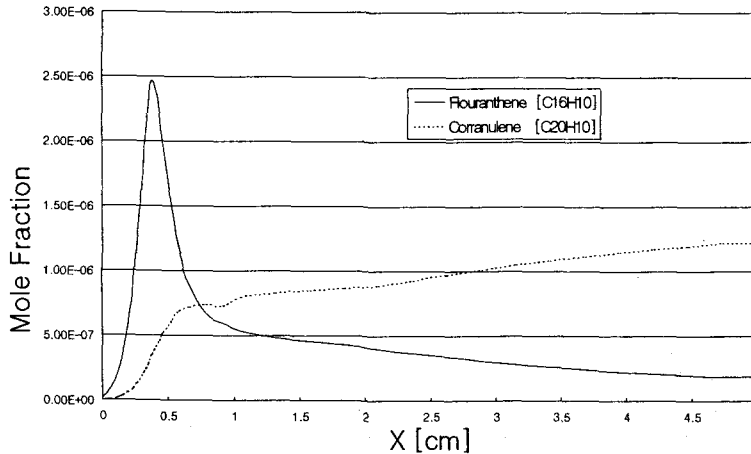


Fig. 6 Mole fraction of Fluoranthene[C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>] and Corannulene[C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>]

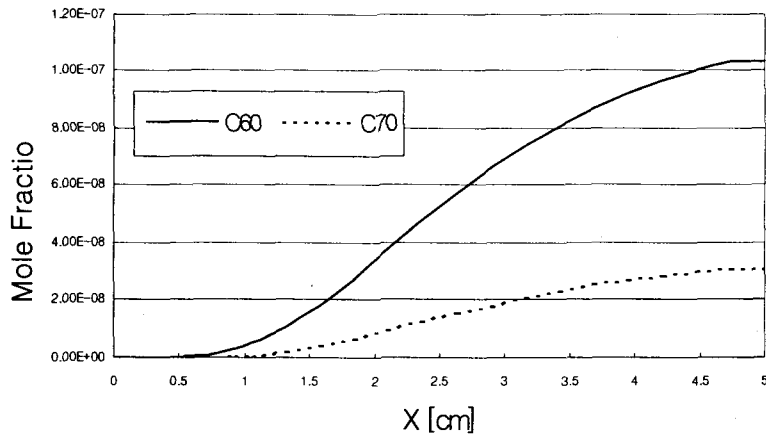


Fig. 7 Mole fraction of  $C_{60}$  and  $C_{70}$

역할을 하는 것으로 계산 결과 확인할 수 있었다. 또한, 입체구조를 가지는  $C_{20}H_{10}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ 은 버너로부터의 높이가 5cm 까지 물분율이 증가하였다. 매연입자는 2차원 평면구조를 가지는 graphite가 적층된 형태를 가지는 반면, 본 연구의 대상인 플러렌은 Fig. 1의 분자구조에서 보듯이 3차원의 입체구조를 가진다. 구조적으로 곡률을 가지려면 Fig. 3과 같은 5각 고리가 필요하며, 이러한 5각 고리를 포함하며 곡률을 가지는 대표적인 PAHs가 Fig. 6에 나타난 Corannulene[ $C_{20}H_{10}$ ]이다. Fig. 5에 나타난 Naphthalene[ $C_{10}H_8$ ,] 등은 화염대인 0.5-1.0cm 부근을 지나면서 대부분 소멸되거나 Corannulene[ $C_{20}H_{10}$ ]과 같은 보다 큰 PAHs로 바

뀌게 된다. Corannulene[ $C_{20}H_{10}$ ]의 농도는 이와는 달리 화염대 하류에서 지속적으로 증가하며  $C_{60}$ 와  $C_{70}$ 의 전구체(precursor) 역할을 함을 알 수 있다.

### 3. 실험적 연구

#### 3.1 실험장치

본 실험을 위한 전체 시스템은 Fig. 8과 같다. 플러렌 생성은 동축 이중 확산화염 버너를 사용한다. 버너의 내관으로는 벤젠이 유입되고 외관으로는 산소가 공급된다. 아르곤은 희석용 및 벤

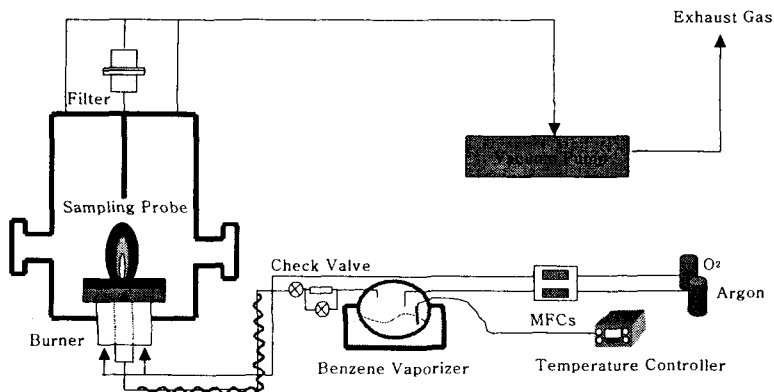


Fig. 8 Experimental setup

젠의 운반 가스로 이용된다. 벤젠 기화기는 아르곤 유입 시 액체 벤젠의 버블링(bubbling)이 가능하도록 하였고, 온도 조절기를 통해 벤젠의 온도를 제어 할 수 있도록 하였다. 벤젠 기화기와 확산 화염 버너 사이의 유로에는 히팅 테이프(heating tape)를 감아서 벤젠 기화기를 통한 유체가 응축되는 것을 방지하여 기체 상태로 버너까지 들어가도록 하였고, 펌프를 구동하였을 때, 벤젠 기화기가 진공압의 영향을 받지 않도록 체크밸브를 중간에 설치하였다. 연소실은 내경 310 mm이고 높이가 500mm이고 재질은 스테인리스 스틸이다. 연소실에는 관측창 4개를 연소실 상단부에 2개, 하단부에 2개를 마주보는 방향으로 설치하였으며, 하단부의 관측창 한곳은 토치를 이용해 화염을 점화시키는 용도로도 사용할 수 있게 제작하였다. 연소실내 압력은 배기 유량 240lpm, 회전수 1700rpm인 진공펌프를 사용하여 압력을 조절하였다.

화염에서 생성된 물질들(매연입자, PAHs, 플러렌)은 샘플링 프로브를 통한 뒤 필터에서 포집되었다. 샘플링 프로브는 직경 4.5mm이고 화염 정 중앙에 위치했다. 또한, 화염에서의 거리를 제어할 수 있도록 제작되었다. 포집된 샘플은 전처리 과정을 거친 후에 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)를 통해 분석했다[16-18].

### 3.2 실험 방법 및 조건

연소실내에 관측창을 한곳 이상 개방한 후에 진공 펌프를 일시적으로 구동하여, 잔여 연료를 제거함으로써, 실험상의 위험을 제거 해준 후 히팅 테이프와 벤젠 기화기에 전원을 공급하였다. 이때 벤젠 기화기에 연결된 온도 조절기를 원하는 온도에 설정하면 그 온도가 되었을 때, 벤젠 기화기에 공급되는 전원은 자동으로 차단되었다. 먼저 관측창 한곳을 개방한 대기압 하에서 관측창을 통해 토치를 사용하여 화염을 점화시키고, 진공 펌프를 작동하면서, 관측창을 닫아 연소실내를 저압상태로 만들고, 유체는 체크밸브를 통해 흐르도록 하여, 벤젠 기화기내가 음압이 걸리지 않도록 하였다. 연소실 압력은 20torr, 벤젠기화기 압력을 대기압으로 유지 시켰다. 벤젠기화기내 온도를 30℃, Ar 유량은 1.25lpm, O<sub>2</sub> 유량을 0.5lpm으로 설정하였다. 참고로 Fig. 9는 Ar 유량에 따른 벤젠 유량의 관계를 보여준다[19]. 위와 같은 조건에서 화염의 길이는 58 ~ 62mm 정도였다. 버너와 샘플링 프로브 거리는 50 ~ 80mm로 변화시켰다.

### 3.3 실험 결과 및 고찰

플러렌은 2장에서 기술한 것처럼 고온이면서

연료농도가 높아서 비교적 산화제가 배제된 분위기에서 생성이 활발하다. 과농(fuel-rich) 예혼합 화염을 사용하여 중심 축에서의 1차원적인 결과를 볼 수 있었던 이론적 연구와는 달리, 저압 실험장치의 어려움 때문에 본 실험은 동축 확산 화염을 대상으로 수행하였다. 확산화염에서 플러렌의 생성이 활발할 것으로 여겨지는 지점은 화염 대 근처의 연료 축으로 생각되었으며, 공간적으로 폭이 좁은 반경방향보다는 중심 축의 화염 끝(flame tip) 부분을 적절한 샘플링 위치로 판단하여 이 지점에서 입자를 집중적으로 포집하였다. 저 진공인 20torr에서 대상 화염의 길이는 대기압인 760torr일 때보다 길어진 약 60mm 정도였으며, 버너 팁(tip) 근처를 제외한 전반적으로 청염(blue flame) 상태를 보였다. 포집된 샘플을 분석하기 위하여 먼저 순도 98%의 C<sub>60</sub>과 순도 96%의 C<sub>70</sub>의 표준물질을 준비하여 HPLC 분석을 하였다. 분석조건은 LC(HP, Model 1050)와 검출기(UV 350 nm)를 사용하였으며, 컬럼은 3.6mm × 400mm의 HICHROM C<sub>18</sub> 컬럼을 사용하였으며 용매의 유속은 1.0ml/min. 이고, 이동상 용매는 (50% Hexane + 50% IPA)를 사용하였다.

Fig. 10(a)는 C<sub>60</sub>과 C<sub>70</sub>의 표준물질에 대한 분석 결과를 나타낸다. 레벨 1~4는 불순물을 나타내며, 레벨 5는 C<sub>60</sub>, 레벨 6은 C<sub>70</sub>을 나타낸다. 각각의 retention time은 5.882 분, 7.725 분으로 나타났다. 분석 조건에서 C<sub>60</sub>과 C<sub>70</sub>의 측정한계는 0.02%로, 필터에 포집된 물질과 샘플링 프로브 내부에 흡착된 물질의 무게의 합인 전체 condensable mass 가운데 C<sub>60</sub>나 C<sub>70</sub>이 0.02% 이상일 때만 HPLC 분석이 가능하였다. 전체 condensable mass의 주성분은 PAHs, 매연입자, 그리고 플러렌이다. Fig. 10(b)는 버너와 샘플링 프로브와의 거리가 50 mm일 때의 HPLC 분석결과이다. 이 경우 C<sub>60</sub>이 전체 condensable mass중 0.026%가 검출되었고 C<sub>70</sub>은 검출되지 않았다. 측

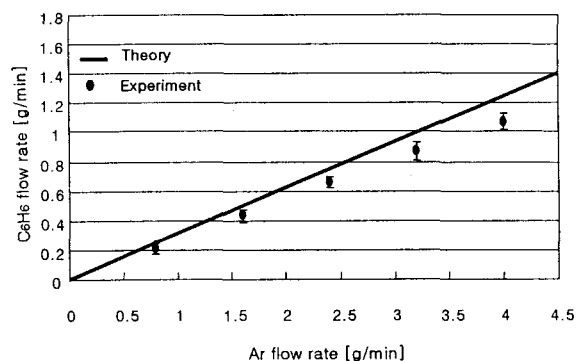


Fig. 9 Relationship between benzene mass flow rate and argon mass flowrate

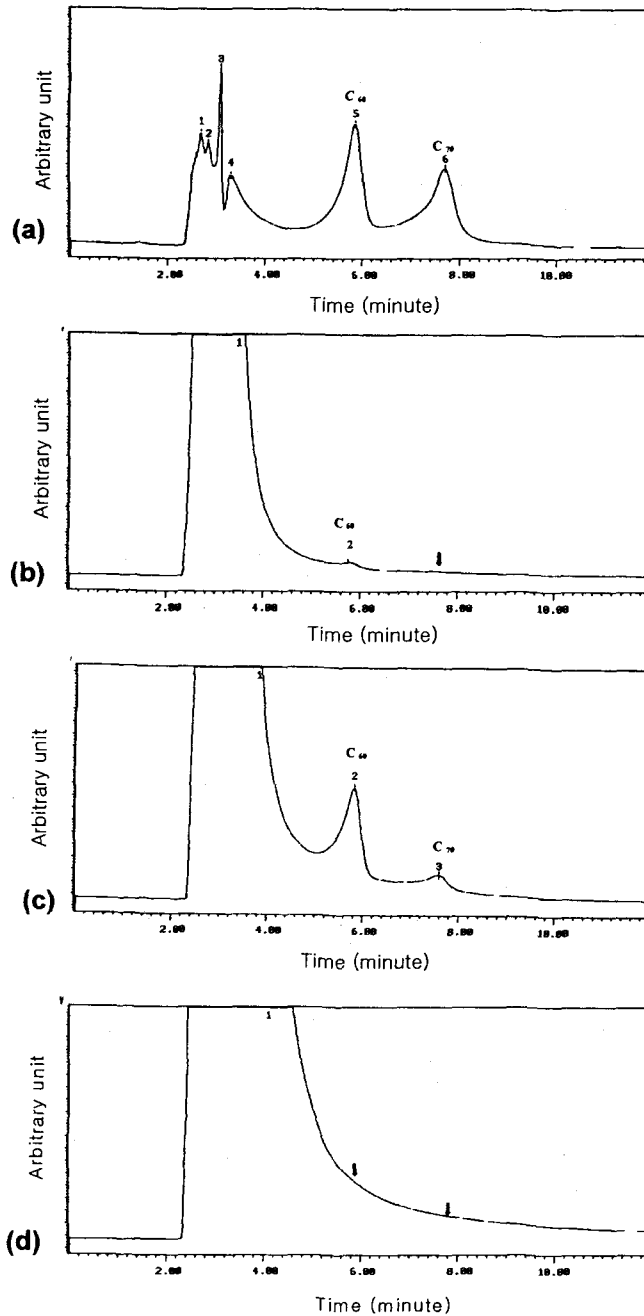


Fig. 10 High performance liquid chromatogram of  
 (a) fullerene standards, C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>,  
 (b) extract (20 torr, distance from burner=50 mm)  
 (c) extract (20 torr, distance from burner=60 mm)  
 (d) extract (20 torr, distance from burner=70 mm)  
 at 254 nm wavelength

정 한계가 0.02%임을 감안할 때 C<sub>70</sub>이 0.02% 미만으로 생성되었을 것으로 여겨진다. Fig. 10(c)는 버너와 샘플링 프로브와의 거리가 60mm일 때의 HPLC 분석결과이다. 화염의 길이가 약 58~62mm 정도이므로, 화염의 길이와 버너와 샘플링 프로브와의 거리가 가장 유사한 60mm일 때의 실험에서 포집된 condensable mass 중 C<sub>60</sub>이 0.175%, C<sub>70</sub>이 0.0523%가 검출되었다. Fig. 10(d)는 버너와 샘플링 프로브와의 거리가 70mm일 때의 HPLC 분석결과이다. 버너와 샘플링 프로브와의 거리가 70mm, 80mm일 때 풀러렌은 검출되지 않았다. 이와 같은 결과가 60mm 지점에서의 온도, 화학종 농도 등의 조건이 풀러렌 생성에 다른 위치보다 적당함을 보여준다. 화염대 하류에서는 산화제가 다수를 차지하는 분위기가 되어 풀러렌 생성이 급격히 감소함을 알 수 있다. 그밖에 연소실 내의 압력을 150torr, 760torr 상태로 유지할 때는 버너와 샘플링 프로브와의 거리를 60mm로 하여 실험하였으나 풀러렌은 검출되지 않았다[19]. 20torr에 비하여 약한 진공압력인 150torr와 대기압인 760torr에서의 실험은 줄어든 화염길이를 감안할 때 화염 하류에서 샘플링이 이루어진 것으로서 산화제가 다수인 분위기에서 풀러렌 생성은 급감하고 생성된 풀러렌도 농도가 희석되어 검출한계 이하로 포집된 것으로 사료된다. 낮은 압력이 풀러렌 생성에 유리하다는 것은 다수의 참고문헌에서 확인이 가능하지만 화염과 샘플링 프로브의 상대적 위치에 대한 적절한 분석이 미흡한 본 연구결과로는 확인할 수 없었다.

#### 4. 결론 및 향후계획

본 연구에서 CHEMKIN/PREMIX에 의한 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ar/O<sub>2</sub> 예혼합 화염에서의 계산 결과로서, 풀러렌의 주요 전구물질인 PAHs와 C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>의 생성 경향을 파악할 수 있었고, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ar/O<sub>2</sub> 확산 화염에서의 실험으로 C<sub>60</sub>과 C<sub>70</sub>을 합성할 수 있었으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 확산 화염에서 풀러렌(C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>)이 비교적 다량으로 검출된 위치는 샘플링프로브의 높이와 가시적인 화염의 길이가 비슷한 지점임을 실험을 통해 확인 할 수 있었다. 이러한 사실은 확산 화염 중심의 끝 부분인 고온이고 산화제가 배제되는 지점에서 풀러렌 생성량이 가장 많다는 사실을 나타내 주는 것이다.

(2) 연속적인 H-이탈/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-첨가 반응에 의하여 CHEMKIN/PREMIX를 이용한 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ar/O<sub>2</sub> 예혼합 화염에서의 계산 결과로 초기 전구물질로부터 풀러렌까지의 성장과정에 기여하는 PAHs와 C<sub>60</sub>과 C<sub>70</sub>의 생성경향을 이해할 수 있었다.

(3) 확산 화염에서 풀러렌(C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>)은 연소실 내부의 압력이 760, 150, 20torr에서 실험을 하였고, 20torr에서만 합성결과를 얻을 수 있었다.

화염의 제어와 실험장치의 어려움 때문에, 상용코드인 CHEMKIN/PREMIX를 이용한 예혼합 화염 계산과는 달리, 실험의 경우 동축 확산 화염을 사용하였다. 축방향 및 반경방향으로 급격한 온도 및 화학종 농도의 변화를 특징으로 하는 확산 화염의 속성 때문에 화염과 샘플링 프로브와의 상대 위치에 따라 결과가 크게 달라질 수 있으며, 향후의 실험에서는 이에 대한 충분한 검토와 장치의 개선이 필요하다. 아울러 이러한 오차를 상대적으로 줄일 수 있는 저압 예혼합 화염을 이용한 실험도 향후에 계획 중이다.

#### 후 기

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2001-041-E00019)에 의하여 연구되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] 고영신, "탄소 화학의 근래 동향," *화학세계*, Vol. 38, 1998, pp. 21-25.
- [2] Kratschmer, W., "Fullerenes and Fullerenes: New Forms of Carbon," *Synthetic Metals*, Vol. 70, 1995, pp. 1309-1312.
- [3] 전승준, "축구공을 닮은 분자," *화학세계*, Vol. 34, No. 2, 1994, pp. 95-107.
- [4] Lamb, L. D. and Huffman, D. R., "Fullerene Production," *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 54, 1993, pp. 1635-1643.
- [5] Homann, K. H., "Fullerenes and Soot Formation-New Pathways to Large Particles in Flames," *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 37, 1998, pp. 2434-2451.
- [6] Richter, H., Grieco, W. J. and Howard, J. B., "Formation Mechanism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Fullerenes in Premixed Benzene Flames," *Combust. Flame*, Vol. 119, 1999, pp. 1-22.
- [7] Pope, C. J., Marr, J. A. and Howard, J. B., "Chemistry of Fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Formation in Flames," *J. Phys. Chem.*, Vol. 97, 1993, pp. 11001-11013.
- [8] McKinnon, J. T., "Calculated Equilibrium Yields of C<sub>60</sub> from Hydrocarbon Pyrolysis and Combustion," *J. Phys. Chem.*, Vol. 95, 1991, pp. 8941-8944.



- [9] Pope, C. J. and Howard, J. B., "Thermodynamic Limitations for Fullerene Formation in Flames," *Tetrahedron*, Vol. 52, 1996, pp. 5161-5178.
- [10] Pope, C. J. and Howard, J. B., "Thermochemical Properties of Curved PAH and Fullerenes: A Group Additivity Method Compared with MM3[92] and MOPAC Predictions," *J. Phys. Chem.*, 1995, pp. 4306-4316.
- [11] Howard, J. B., "Fullerene Formation in Flames," *24th Symp. on Combustion*, The Combustion Institute, 1992, pp. 933-946.
- [12] Grieco, W. J., Lafleur, A. L., Swallow, K. C., Richter, H., Taghizadeh, K. and Howard, J. B., 1998, "Fullerenes and PAH in low pressure Premixed Benzene/Oxygen Flames," *27th Symp. on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 1669-1675.
- [13] Grieco, W. J., Howard, J. B., Rainey, L. C. and Vander Sande, J. B., "Fullerene Carbon in Combustion-Generated Soot," *Carbon*, Vol. 38, 2000, pp. 597-614.
- [14] McKinnon, J. T. and Bell, W. L., "Combustion Synthesis of Fullerenes," *Combust. Flame*, 1992, pp. 102-112.
- [15] Richter, H., Hoffmann E. D., Doome, R., Fonseca, A., Gilles, J. M., Nagy, J. B., Thiry, P. A., Vandooren, J. and Van Tiggelen, P. J., "Fullerene Formation in Acetylene/Oxygen /Argon/Chlorine Flames," *Carbon*, Vol. 34, 1996, pp. 797-803.
- [16] 서영덕, 김성근, "C<sub>60</sub>의 화학," *화학세계*, Vol. 32, 1992, pp. 47-52.
- [17] Howard, J. B., McKinnon, J. T., Makarovskiy, Y., Lafleur, A. L. and Johnson, M. E., "Fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in Flames," *Nature*, Vol. 352, 1991, pp. 139-141.
- [18] Ajie, H., Alvarez, M. M., Anz, S. J., Beck, R. D., Diederich, F., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., Kratschmer, W., Rubin, Y., Schriver, K. E., Senseharma, D. and Whetten, R. L., "Characterization of the Soluble All-Carbon Molecules C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>," *J. Phys. Chem.*, Vol. 94, 1990, pp. 8630-8633.
- [19] 김용우, 이교우, 황정호, 정종수, 최만수 2001, "벤젠 확산 화염을 이용한 플러렌[C<sub>60</sub>]의 전구 물질인 PAHs 합성," *대한기체학회 2001년도 열공학부문 춘계학술대회 논문집*, pp. 24-31.