

화염을 이용한 탄소나노튜브와 나노섬유의 합성에 미치는 촉매금속 및 기판온도의 영향

이교우* · 정종수* · 황정호**

Effects of Catalyst Metal and Substrate Temperature on a Flame Synthesis of Carbon Nanomaterials

Gyo Woo Lee, Jongsoo Jung and Jungho Hwang

ABSTRACT

Synthesis of carbon nanomaterials on a metal substrate by an ethylene fueled inverse diffusion flame was illustrated. Stainless steel plates were used for the catalytic metal substrate. The effects of catalyst metal particles were investigated through $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ferric nitrate, nonahydrate) and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (nickel nitrate, hexahydrate). Carbon nanotubes and nanofibers with diameters of 30~70nm were found on the substrate for the case of using SUS304 substrates only and using them with metal nitrates. In case of using metal nitrates, due to the easy activation of the metal particles, the formation and growth of carbon nanomaterials were occurred in the lower temperature region than that of using SUS304 substrates only.

Key Words : Flame synthesis, Inverse diffusion flames, Carbon nanofibers, Carbon nanotubes, Catalytic metal substrate

1. 서 론

화염합성(flame synthesis)이라 함은 화염에서 나오는 열을 물질생산의 열원으로 사용하는 경우를 일컫는 말이다. 물질생산의 방법으로 사용되는 화염 이외의 열원으로는 전기(electricity)를 들 수 있다. 전기를 열원으로 이용하는 잘 알려진 물질생산으로 본 연구의 대상인 나노물질(nanomaterials)이 있다. 탄소나노튜브(carbon nanotubes)나 탄소나노섬유(carbon nanofibers) 등의 나노물질은 전기아크법(arc-discharge), 레이저증발법(laser evaporation), 반응로(furnace)를 사용하는 다양한 화학증착법(chemical vapor deposition) 등을 통해서 생산될 수 있다. 다량의 전기가 소모되는 이러한 방법들과 비교할 염합성법(flame synthesis)은 비용 면에서 경쟁력을 가

질 수 있다. 또한, 화염합성의 연료인 액체나 기체는 전기아크법 등에서 사용되는 고순도의 고체인 탄소막대에 비해서 경제적이다. 그밖에도 대량합성을 위한 스케일 업에서 훨씬 유리하며, 화염을 제어하면 다양한 응용이 가능하다는 장점이 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 온도장의 변화가 매우 심하고 생산되는 물질에 불순물이 섞여 순도가 떨어지는 점 등이 문제되고 있다 [1,2].

탄소나노섬유나 나노튜브의 생성 메커니즘은 탄화수소의 열분해법을 사용할 경우에 해당된다고 알려진 Baker와 Harris[3]의 생성 모델, 촉매금속을 둘러싼 반구형의 흑연캡(graphene cap)인 yamulke에서부터 성장한다는 Dai 등[4]의 모델이 대표적이며, 그밖에도 많은 연구자들[5-7]이 다양한 생성 모델을 제시하였다. 한편, 화염을 열원으로 사용하여 탄소나노튜브나 나노섬유 등의 탄소나노물질을 생산하는 연구가 몇몇 연구자들에 의해서 시도되고 있다. Yuan 등[8,9]은 메탄 및 에틸렌 확산화염 속에 스테인리스 스틸 그리드(grid)를

* KIST 지구환경연구센터

† 연락처자, gwlee@kist.re.kr Tel. 02)958-6702

** 연세대학교 기계공학과

삼입하여 특정 위치에서 탄소나노튜브가 생성됨을 보여주었으며, TEM-EDX 장비를 사용하여 생성된 탄소나노튜브 내에서 금속을 확인하여 탄소나노튜브의 생성에 이 금속이 촉매 역할을 함을 보고하였다. Vander Wal 등[10,11]은 아세틸렌, 에틸렌 등의 탄화수소계 연료와 metallocene을 사용한 확산화염 화염합성에서 TEM 그리드 포집(sampling)으로 역시 탄소나노튜브의 존재를 확인하였다. 그밖에도 Merchan-Merchan 등[12] 대항류 확산화염에서 탄소나노튜브의 생성을 확인하였다. 이러한 기존의 연구들에서 실험들마다 다양한 변수가 있지만 탄소나노물질의 생성위치는 화염대 근처의 연료층인 것으로 확인되었다. 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유의 생성은 촉매금속, 탄화수소계 연료, 온도 및 산화제 농도 등의 적절한 주변 환경이 가장 중요한 인자로 판단되었다.

본 연구팀에서는 이전의 두 논문[1,2]에서는 니켈, 코발트, 망간, 철 등의 촉매금속을 함유한 SUS304 기판과 역확산화염(inverse diffusion flame)을 이용한 탄소나노물질의 화염합성에 대한 온도, 기판 체류시간 및 연료농도 등의 변수에 대하여 검토하였다. 본 논문에서는 탄소나노섬유 및 나노튜브의 화염합성(flame synthesis)에 미치는 촉매금속의 영향을 알아보기 위하여 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ferric nitrate, nonahydrate) 및 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (nickel nitrate, hexahydrate)를 SUS304 기판과 함께 사용한 결과를 SUS304 기판만을 사용한 결과와 비교하여 제시하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 버너는 일반적으로 매연 연구에서 널리 사용되고 있는 내경 11mm와 94mm의 동축관으로 구성된 일명 "Santoro" 버너를 사용하였는데, 일반적인 확산화염과는 반대로 중앙으로 공급되는 산화제를 주위의 연료가 둘러싸는 역확산화염이며, 외부공기와 연료의 혼합을 차단하기 위하여 파이렉스유리 등으로 만들어진 굴뚝(chimney)을 설치하였다. Fig. 1에 개략도를 나타냈다. 질소로 희석된 에틸렌을 연료로 사용하고 중앙으로 공급되는 산화제로는 공기를 사용하였다. 촉매금속을 함유한 기판(substrate)으로는 주변에서 쉽게 구할 수 있는 두께 0.2mm의 스테인리스 스틸(SUS304)을 사용하였다. 열원을 정해진 지점에 위치시키기 위하여 2축 이송시스템으로 버너의 위치를 조정하고, 기판의 삼입 및 후퇴를 위하여 별도의 1축 이송시스템을 사용하였다. 중앙의 공기유량은 0.8lpm(liters per minute), 외부의 연료 측은 에틸렌 5lpm과 질소 30lpm을 예혼합하여 공급하였다. 기판의 체류시간은 120초로 고정시켰다. 실험의 재현성을 확보하고자 시편을 폭 2.5mm로 소형 규격화하고, 유동방향과 일치하게 배치하여 기판이 화염면과 마주보게 위치시켜 반경방향으로의 공간 해상도를 확보하였다. 두 장의 기판을 포개어 배치하였으며, 마주보는 두 기판 사이에서 탄소나노섬유를 생성시켰다. 기판은 버너 팁(tip)에서 10mm 높이에 위치

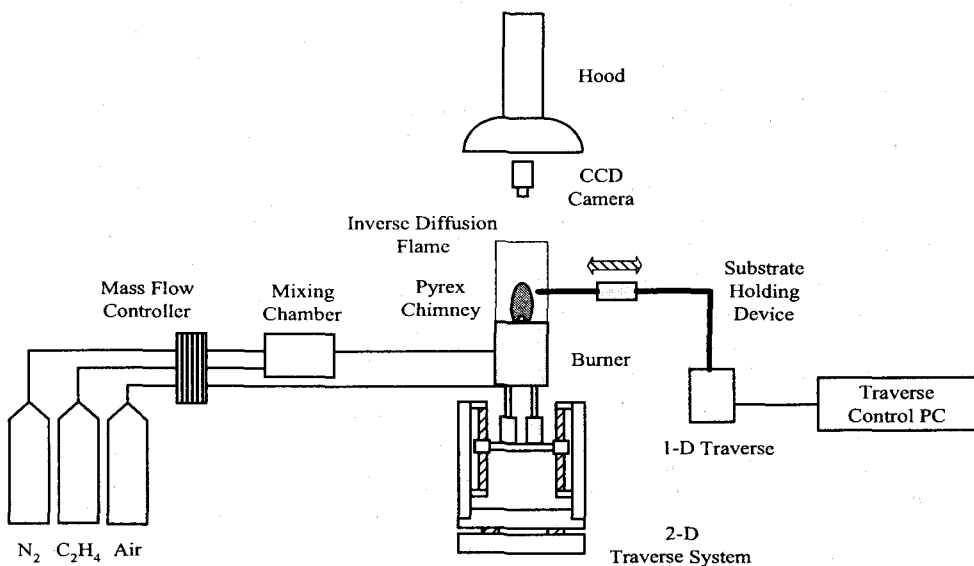


Fig. 1 Experimental setup

시켰다. 그밖에 시편 위치의 정확성을 위하여 버너 상부에 CCD 카메라를 설치하여 기판의 삽입 위치를 모니터링 하였다[1,2].

SUS304 기판을 이용한 이전의 연구결과에서 크게 벗어나지 않으면서 촉매금속에 변화를 주기 위하여, 상온에서는 각각 회색과 초록색의 고체 상태인 $Fe(NO_3)_3$ 와 $Ni(NO_3)_2$ 를 녹인 다음 SUS304 시편에 묻혀서 굳힌 후 사용하였다. 그밖에 같은 크기의 구리 시편도 사용하여 결과를 비교하고자 하였다. SUS304 시편만을 사용할 경우 내부에 함유된 여러 촉매금속 중에서 어떤 것이 활성화되어 주위의 탄화수소계 연료와 함께 생성에 주도적으로 영향을 주는지를 알 수 없었으며, 촉매금속 종류의 변화 역시 탄소나노물질의 화염합성에서 매우 영향이 큰 인자이기 때문에 본 실험을 시도하게 되었다. SUS304 시편 자체의 영향은 체류시간 및 반경방향 거리의 차이 등으로 충분히 배제가 가능하였다. 즉 시편 내부에 있는 금속성분보다는 표면에 묻어있는 금속의 활성이 보다 낮은 온도 및 작은 체류시간에서 가능하였으므로 시편 자체에서 나온 금속성분과는 구분이 가능하였다.

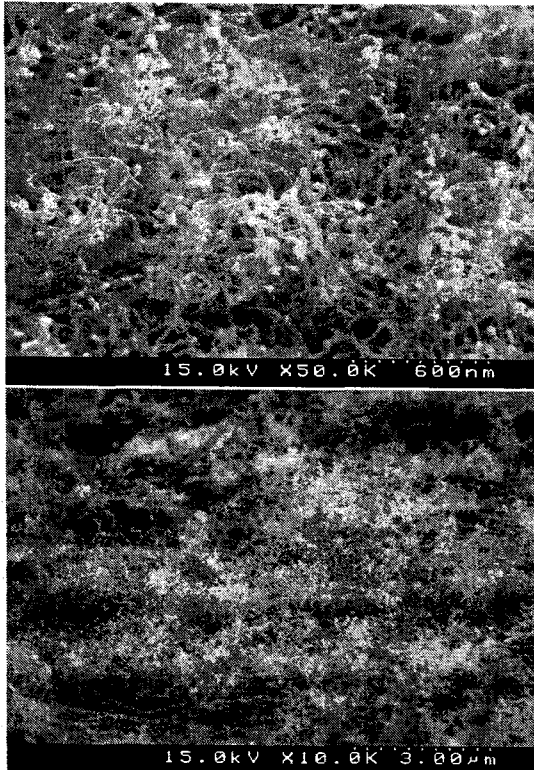


Fig. 2 50K and 10K magnified SEM images of carbon nanomaterials formed on a SUS304 substrate(radial distance from flame axis = 5mm)

3. 실험결과 및 토의

먼저 SUS304 기판만을 사용한 경우에는, 버너 팁(tip)에서 높이 10mm의 위치에서, 화염대 외부인 화염 중심축에서부터 반경방향 거리 5.5~4.0mm에서 탄소나노물질이 주로 생성되고 성장하였다[2]. Fig. 2는 그 중에서 반경방향 거리 5.0mm에서의 결과를 각각 5만 배와 1만 배의 배율로 보여주는 SEM 사진이다. 사진에서 보듯이 30~40nm 수준의 나노물질이 상당한 수준으로 성장하여 매우 복잡하게 얽혀있음을 볼 수 있다. 시편 상의 위치에 따라 대략 30~70nm 가량의 나노물질이 생성되었다[2]. Fig. 3에서는 이러한 나노물질을 TEM으로 분석하여 내부가 채워진 형태의 탄소나노섬유 등임을 확인할 수 있었으며, 길이는 최소한 수 마이크로 이상임을 알 수 있었다.

$Fe(NO_3)_3$ 를 SUS304 시편에 굳힌 후 사용한 경우에는 반경방향 거리를 6.5mm에서부터 4.0mm까지 변화시켰으며 5.0mm 이후에서 생성 영역을 찾을 수 있었다. 6.5mm부터 5.5mm까지의 결과는 Fig. 2보다는 다소 조밀도가 떨어지는 형태의 탄소나노섬유 등을 확인할 수 있었으며, 5.0mm에서는 막대(rod) 형태의 나노물질이 복잡하게 생성되어 성장하였다. 이와는 달리 $Ni(NO_3)_2$ 를 사용한 경우에는, 마찬가지로 화염 중심축에서 반경방향 거리를 4.0mm부터 7.0mm까지 변화시켰는데, 7.0mm부터 6.0mm까지는 Fig. 4와 같은 형태의 비교적 양호한 상태의 탄소나노섬유 혹은 나노튜브가 생성되고 성장하였다. Fig. 4는 $Ni(NO_3)_2$ 를 SUS304 시편과 함께 사용한 반경방향 거리 6mm에서의 결과를 각각 5만 배와 1만 배로 찍은 SEM 사진이다. 앞서 보았던 Fig. 2의 결과와

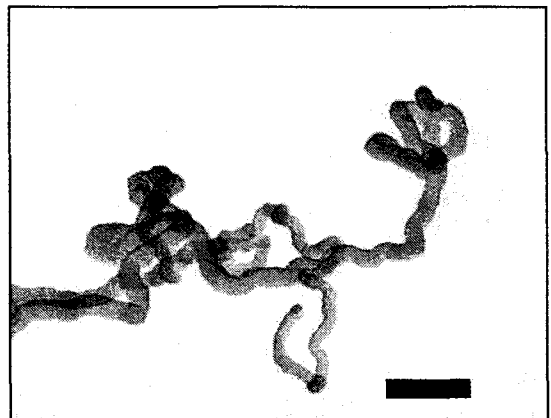


Fig. 3 TEM image of carbon nanomaterials formed on a SUS304 substrate(length of scale bar = 200nm)

는 생성된 나노물질의 형상 등 외형상으로 상당한 차이를 보이고 있다. 생성된 나노물질은 대략 40~50nm 가량의 직경을 가지며 길이는 수 마이크로론에서 10마이크론 수준까지 성장한 것으로 보인다. 이러한 나노물질이 Fig. 3처럼 내부가 채워진 나노섬유의 형태인지 혹은 다중벽이나 단일벽으로 구성된 나노튜브인지를 확인하기 위하여 TEM 분석을 시도하였으며, Fig. 5에 제시하였다. 표시된 스케일바는 100nm를 나타내며, Fig. 3과는 달리 내부의 빈 공간(inside hollow)이 확연히 드러나는 다중벽(multi-walled) 탄소나노튜브가 복잡하게 얽힌 상태로 성장해 있음을 볼 수 있다. 한편, 5.5mm에서 4.5mm까지의 구간에서는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 를 사용한 경우의 5.0mm 결과에서 볼 수 있었던 막대(rod) 형태의 나노물질이 생성된 것을 볼 수 있었다. Fig. 6은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 를 SUS304 시편과 함께 사용한 반경방향 거리 5mm에서의 결과를 각각 5만 배와 1만 배로 찍은 SEM 사진이다.

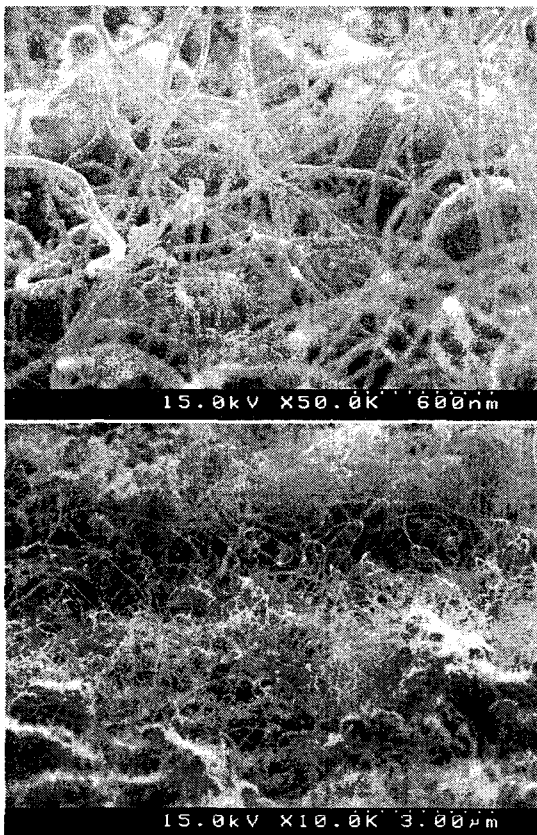


Fig. 4 50K and 10K magnified SEM images of carbon nanomaterials formed on a SUS304 substrate using $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ hexahydrate(radial distance from flame axis = 6mm)

나노물질이 생성된 반경방향 거리의 차별화로 인하여 SUS304 기판만을 사용한 결과와는 다른 상황임을 알 수 있는데, 이러한 차이가 촉매금속 자체에서 오는 것이기 보다는 생성 분위기의 온도에서 그 원인을 찾을 수 있다. 즉, 촉매금속이 활성화되어 탄소나노튜브나 탄소나노섬유 등의 나노물질 생성 및 성장의 촉매 구실을 함에 있어서, SUS304 기판만을 사용하여 기판 내부에 있는 금속성분을 활성화시키기보다는 표면에 촉매금속이 묻어있는 경우가 금속의 활성화가 훨씬 용이하게 이루어지기 때문이다. 따라서 SUS304 기판만을 이용할 때보다 표면에 니켈 등의 금속이 존재하면 보다 낮은 온도, 즉 화염에서 보다 떨어진 위치에서 생성 및 성장이 이루어진다. 결과에서 보면, 기판만을 사용할 경우, 막대 형태를 제외한 나노섬유 혹은 나노튜브 등의 생성 위치는 화염 중심축에서 반경방향 거리 4.0mm부터 5.5mm 사이에서 나타났지만, Fe와 Ni 두 종류의 metal nitrates를 각각 기판과 함께 사용한 경우

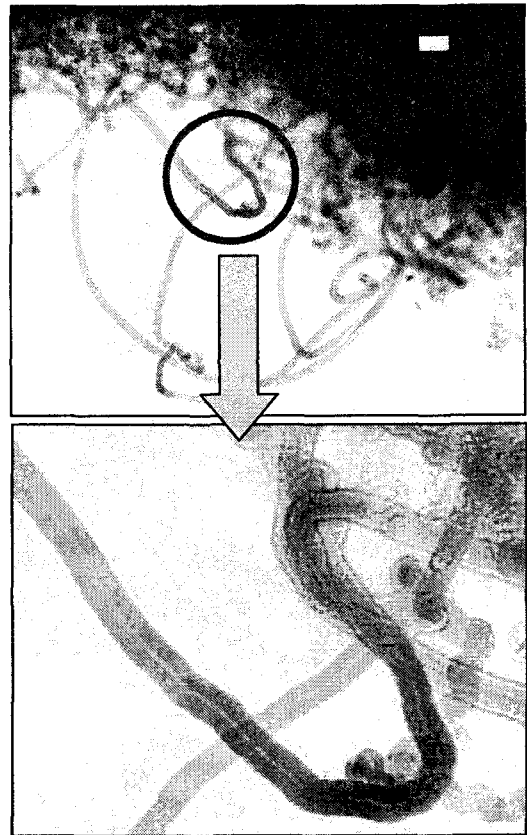


Fig. 5 TEM images of carbon nanomaterials formed on a SUS304 substrate using $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ hexahydrate(length of scale bar = 100nm)

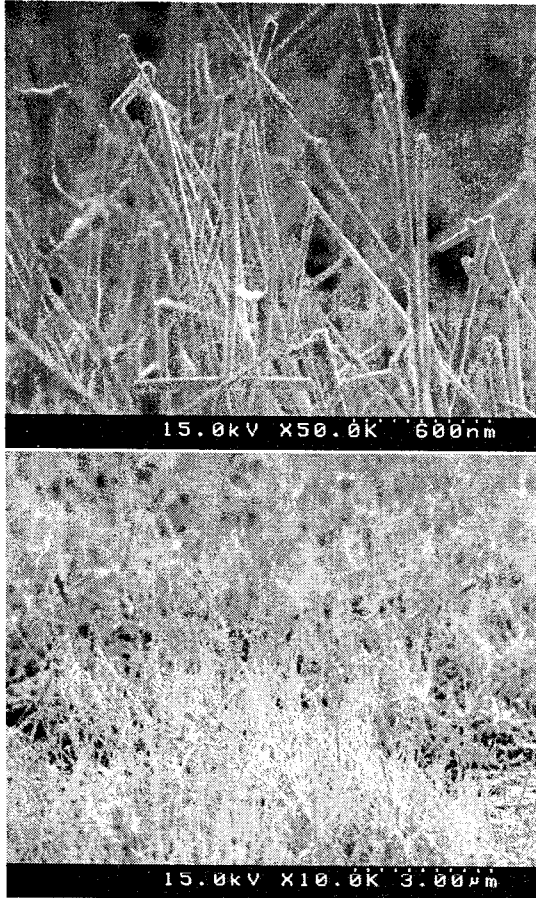


Fig. 6 50K and 10K magnified SEM images of carbon nanomaterials formed on a SUS304 substrate using $Ni(NO_3)_2$ hexahydrate(radial distance from flame axis = 5mm)

에는 반경방향 거리 5.5mm와 6.0mm 이후에서 생성영역이 확인되었다.

한편, 이상의 실험과는 별도로 일반적으로 알려진 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈 등의 촉매금속 외에 구리(copper) 시편을 사용하여 같은 실험을 실시하였다. Fig. 7은 화염 중심축에서 반경방향 거리 6.0mm에서 성장한 나노물질을 각각 5만 배와 1만 배로 확대한 SEM 사진이다. 앞선 결과들과는 다소 차이가 있는 복잡하게 얽힌 나노물질을 확인할 수 있다. 같은 반경방향 거리에서의 결과인 Fig. 4와의 근본적인 차이는 스테인리스 스틸과 구리의 열전도 차이 등에서 기인하는 기판의 온도차이로 볼 수 있다. 제한적인 실험으로 얻은 단편적인 결과지만, 구리 역시 촉매금속으로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

기판만을 사용한 결과와 기판 위에 철과 니켈 두 종류의 메탈나이트레이트를 도포하여 사용한 결과를 도식적으로 비교하기 위하여 Fig. 8을 도

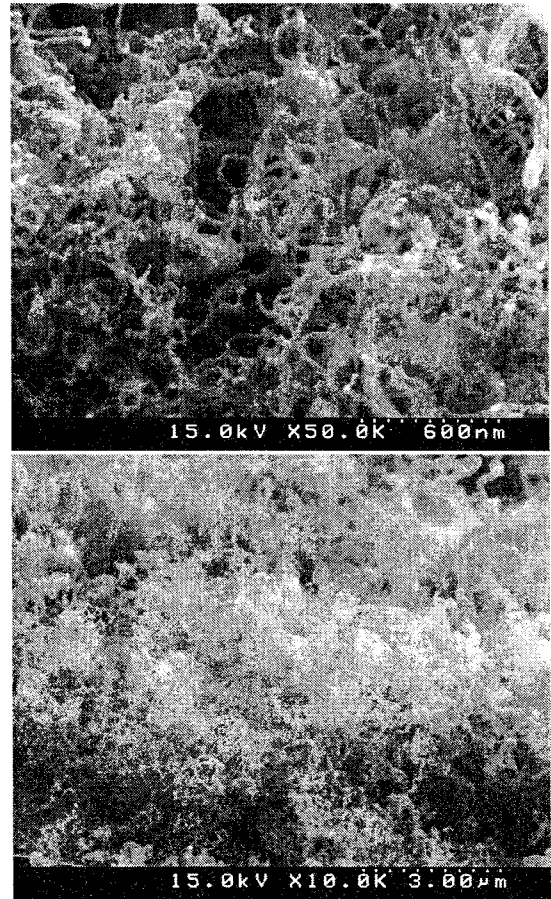


Fig. 7 50K and 10K magnified SEM images of carbon nanomaterials formed on a Cu substrate(radial distance from flame axis = 6mm)

시하였다. 상부에 그린 연소장의 온도는 0.05mm의 직경을 가지는 세선(fine wire)의 R형(Pt-Pt/Rd13%) 열전대를 사용하여 측정한 결과인데, 기판 자체의 열손실 등을 고려한다면 실제 기판의 온도보다는 다소 높은 것으로 판단되며 이전의 논문[2]에서 K형 열전대를 사용하여 열손실로 인하여 온도가 현저히 감소함을 확인하였다. 화염면 외부 4mm부터 실험을 수행한 7mm 사이에서 도시한 바와같이 세 가지 형태의 나노물질을 확인하였으며, 이 구간에서 연소장의 온도는 1550K에서 650K까지 변화하였다.

기판만을 사용한 결과에 비해서 금속입자의 활성이 용이하였던 메탈나이트레이트를 사용한 나머지 두 경우가 생성영역이 보다 확대되어 나타났다. 표시된 영역보다 화염면에서 먼 경우에는 기판 상에서 나노물질이 보이지 않았으며, 화염면으로 더 가까운 경우에는 매연입자의 생성을 확인할 수 있었다.

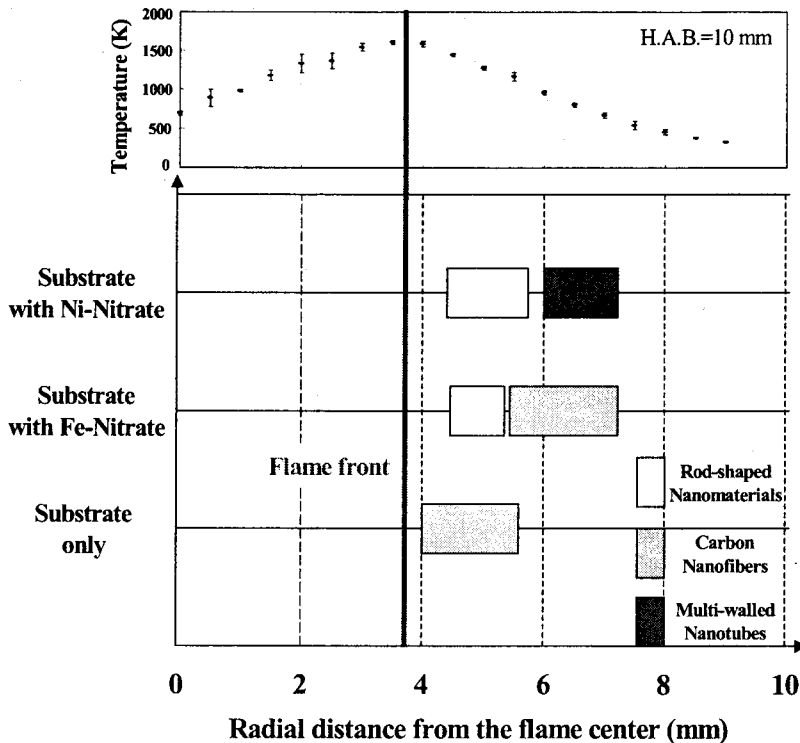


Fig. 8 The formation zone of carbon nanomaterials formed on the substrates and temperature distribution of the combustion field

4. 결론

탄소나노섬유 및 나노튜브의 화염합성에 미치는 촉매금속의 영향을 알아보기 위하여 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ferric nitrate, nonahydrate), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (nickel nitrate, hexahydrate) 및 구리(Cu, copper) 기판을 이용한 결과와 SUS304 기판만을 사용한 결과를 비교하여 제시하였다.

SUS304 기판만을 사용한 경우에는, 화염 중심축에서부터 반경방향 거리 5.5~4.0mm에서 탄소나노물질이 주로 생성되고 성장하였다. 시편 상의 위치에 따라 대략 30~70nm 가량의 나노물질이 생성되었으며 이러한 나노물질을 TEM으로 분석하여 내부가 채워진 형태의 탄소나노섬유 등임을 확인할 수 있었으며, 길이는 최소한 수 마이크로 이상임을 알 수 있었다. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 를 사용한 경우에는 반경방향 거리 6.5mm부터 5.5mm까지는 나노섬유가 비교적 덜 조밀하게 생성되었으며 5.0mm에서는 막대(rod) 형태의 나노물질이 생성되었다. 이와는 달리 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용한 경우에는, 탄소나노튜브 및 나노섬유는 7.0mm부터 6.0mm 사이에서 주로 생성되고 성장하였다.

생성된 나노물질은 대략 40~50nm 가량의 직경을 가지며 길이는 수 마이크로에서 10마이크론 수준의 탄소나노튜브임을 볼 수 있었다. 5.5mm에서 4.5mm 구간에서는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 를 사용한 경우와 마찬가지로 막대(rod) 형태의 나노물질이 생성되었다.

이러한 차이는 촉매금속 자체에서 오는 것이기 보다는 생성 분위기의 온도에서 그 원인을 찾을 수 있다. 즉, 촉매금속이 활성화되어 탄소나노튜브나 탄소나노섬유 등의 나노물질 생성 및 성장의 촉매 구실을 함에 있어서, 기판의 표면에 촉매금속이 묻어있는 경우가 금속의 활성화가 훨씬 용이하게 이루어지기 때문이다. 따라서 SUS304 기판만을 이용할 때보다 표면에 니켈 등의 금속이 존재하면 보다 낮은 온도, 즉 화염에서 보다 떨어진 위치에서 생성 및 성장이 이루어진다. 물론 생성 나노물질의 성장에는 촉매금속 입자의 영향이 매우 크지만 현재의 결과로는 확인할 수 없었으며 이에 대해서는 준비 중인 실험에서 검토할 계획이다. 또한, 보완실험이 필요한 결과지만, 구리 역시 촉매금속으로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

실험의 재현성 확보 및 기판 내부에서의 균질한 합성을 위하여 기판을 소형 규격화하고 유량조건, 기판의 삽입위치 등을 정밀하게 제어하였음에도 불구하고 기판의 중앙과 외곽에서의 온도차는 발생하는 것으로 판단되었다. 현재까지의 결과는 정성적으로 재현 가능한 것이며 정량화를 위하여 추가적인 실험이 필요한 상태이다.

후 기

본 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2001-041-E00019)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

[1] 이교우, 정종수, 황정호, "역확산화염과 촉매금속 기판을 이용한 탄소 나노튜브와 나노섬유의 연소합성," *한국연소학회논문집*, Vol. 7, No. 4, 2002, pp. 21-28.

[2] 이교우, 정종수, 황정호, "촉매금속 기판을 이용한 탄소나노섬유의 화염합성," *한국연소학회논문집*, Vol. 8, No. 2, 2003, 게재 예정

[3] Rao, C. N. R., Satishkumar, B. C., Govindaraj, A. and Nath, M., "Nanotubes," *Chem. Phys. Chem.*, Vol. 2, 2002, pp. 78-105.

[4] Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T. and Smalley, R. E., "Single-wall Nanotubes Produced by Metal-catalyzed Disproportionation of Carbon Monoxide," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 260, 1996, pp. 471-475.

[5] Endo, M. and Kroto, H. W., "Formation of Carbon Nanofibers," *J. Phys. Chem.*, Vol. 96, 1992, pp. 6941-6944.

[6] Smalley, R. E., "From Dopyballs to Nanowires," *Materials Sci. Eng.*, Vol. B19, 1993, pp. 1-7.

[7] Amelinckx, S., Zhang, X. B., Bernaerts, D., Zhang, X. F., Ivanov, V. and Nagy, J. B., "A Formation Mechanism for Catalytically Grown Helix-shaped Graphite Nanotubes," *Science*, Vol. 265, 1994, pp. 635-639.

[8] Yuan, L., Saito, K., Pan, C., Williams, F. A. and Gordon, A. S., "Nanotubes from Methane Flames," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 340, 2001, pp. 237-241.

[9] Yuan, L., Saito, K., Hu, W. and Chen, Z., "Ethylene Flame Synthesis of Well-aligned Multi-walled Carbon Nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 346, 2001, pp. 23-28.

[10] Vander Wal, R. L., Ticich, T. M. and Curtis, V. E., "Substrate-support Interactions in Metal-catalyzed Carbon Nanofiber Growth," *Carbon*, Vol. 39, 2001, pp. 2277-2289.

[11] Vander Wal, R. L., "Fe-catalyzed Single-walled Nanotube Synthesis within a Flame Environment," *Combust. Flame*, Vol. 130, 2002, pp. 37-47.

[12] Merchan-Merchan, W., Saveliev, A., Kennedy, L. A. and Fridman, A., "Formation of Carbon Nanotubes in Counter-flow Oxy-methane Diffusion Flames without Catalyst," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 354, 2002, pp. 20-24.