

Pd/SPK 촉매상에서 메탄의 열분해 반응으로부터 탄소 나노튜브 및 탄소 나노선의 제조

서호준[†] · 권오윤

전남대학교 생명·화학공학부
(2006년 10월 20일 접수, 2006년 12월 11일 채택)

Preparation of Carbon Nanotubes and Carbon Nanowires from Methane Pyrolysis over Pd/SPK Catalyst

Ho Joon Seo[†] and Oh Yun Kwon

Division of Biotechnology and Chemical Engineering, Chonnam National University, Yosu 550-747, Korea
(Received October 20, 2006; accepted December 11, 2006)

대기압 조건에서 고정층 상압 유통식 반응기를 사용하여 Pd(5)/SPK 촉매상에서 산소의 몰 비 변화에 따른 메탄의 열분해 반응으로부터 탄소 나노튜브 및 탄소 나노선을 제조하였으며, SEM과 TEM을 이용하여 분석하였다. CH₄/O₂의 몰 비가 1인 경우, 촉매층 지지대 표면에 탄소가 거의 침적되지 않았으나, CH₄/O₂의 몰 비가 2인 경우에는 촉매층 지지대 표면에 반응기를 봉쇄할 정도로 다량의 탄소가 침적되었다. 침적된 탄소를 SEM과 TEM을 통하여 분석한 결과 많은 수의 단일 벽 탄소 나노튜브와 탄소 나노선들이 만들어졌음을 확인할 수 있었다. 촉매 표면에 침적된 탄소 나노튜브의 생성 메커니즘은 첨단성장방식이었고, 촉매 지지대 표면에 만들어진 탄소 나노튜브 및 나노선들의 생성은 일정한 탄소 성장속도 벡터와 탄소 나노선의 링구조의 핵형성이 중요한 역할을 하였다. SPK 촉매 담체는 열 안정성이 우수하였으며, N₂ 흡착등온선은 중기공 세공이 잘 발달된 IV형이었다.

Carbon nanotubes and nanowires were prepared by methane pyrolysis over Pd(5)/SPK catalyst by changing oxygen molar ratio in a fixed bed flow reactor under atmospheric condition and also analyzed by SEM and TEM. When the CH₄/O₂ molar ratio was 1, carbons were not almost deposited on the catalyst bed support, but when it was 2, carbons were deposited as much as plugging reactor. TEM and SEM images for the deposited carbons showed a number of single-walled carbon nanotubes and carbon nanowires. The growth mechanism of carbon nanotubes produced on the catalyst surface was the tip growth mode. It should be played an important role in carbon nanotubes and nanowires produced on the catalyst bed support to formate the carbon growth velocity vectors and nuclei of ring structure of carbon nanowires. SPK carrier was N₂ isotherm of IV type with mesopores, and excellent in the thermal stability.

Keywords: carbon nanotubes, carbon nanowires, pyrolysis, methane, Pd/SPK catalyst

1. 서 론

1991년 일본 전기회사(NEC)의 이지미 박사가 탄소 나노튜브(CNT)의 생성을 보고한 이래 실험적, 이론적으로 탄소 나노튜브의 물리 화학적 특성규명을 위한 연구들이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다[1-4]. 이러한 탄소 나노튜브는 금속과 같은 전기를 통하는 도체와 전기가 부분적으로 통하는 반도체적 성질, 열 전도성, 그리고 기계적 강도가 우수한 물리 화학적 성질들을 가지고 있어서 차세대 반도체와 디스플레이, 초강력 섬유, 전자회로기판, 우주선 열차폐물 등에 응용될 것으로 사료된다.

캐나다 분자과학연구소와 Sherbrooke 대학의 공동연구팀은 레이저

과학의 전문지식을 유도 결합 열 플라즈마 기술과 조합해서 단일 벽 탄소 나노튜브(SWCN)를 대규모로 생산하는 방법을 개발했으며, 1985년 플러린이라는 탄소 분자를 합성해서 노벨화학상을 수상한 R. E. Smalley 교수는 1996년 이후 다발모양의 탄소나노튜브를 합성하여 반도체를 만들 수 있는 길을 열어 놓았다. J. Nakamura 등[5]은 Mo/Co/MgO 촉매상에서 탄소 나노튜브 합성의 속도론적 연구를 통해서 촉매 성분 중에서 Mo의 역할을 규명했다. H. Ago 등[6]은 금속담지 촉매상에서 고수율 탄소 나노튜브에 대한 CVD 공정의 가스분석을 통해서 C-H의 헤리나 메탄의 분해정도가 탄소 나노튜브의 수율과 밀접한 관계가 있으며, Fe-Mo의 이원 촉매가 활성도가 우수하며, 수증기 도 활성도에 영향을 미친다고 보고하였다. L. D. Pfefferle 등[7]은 Co-MCM-41 촉매상에서 CO의 불균등화 반응에 의해서 코발트의 입자의 크기와 농도가 단일벽 탄소 나노튜브의 직경에 영향을 미친다고

[†] 주 저자 (e-mail: hjseo@chonnam.ac.kr)

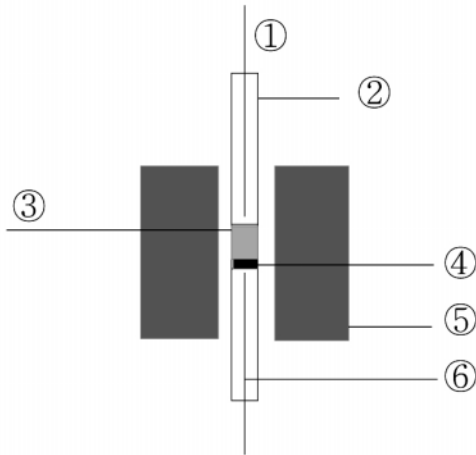


Figure 1. The catalytic reactor for the carbon nanotubes and carbon nanowires. ① Thermocouple ② Quartz tube reactor ③ Catalyst bed ④ Quartz wool ⑤ Heater ⑥ Catalyst bed support.

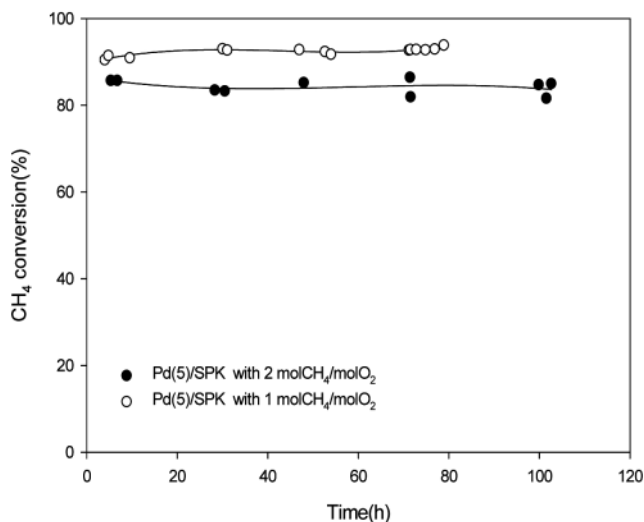


Figure 2. CH₄ conversion vs. time on the stream over Pd(5)/SPK catalyst at 1023 K and 2.08×10^{-5} g-cat · h/mL.

보고한 바가 있다. 이와 같이 탄소나노튜브를 제조하기 위한 많은 논문들이 보고 되고 있으나, 천연가스로부터 고온에서 장시간 촉매 안정성이 유지되는 촉매 담체를 제조하는 방법들은 아직 연구단계에 있다. 또한, 탄소원의 대량생산을 위해서는 산소와 같은 공정변수의 영향 등을 연구할 필요가 있다고 사료된다.

따라서, 본 연구에서는 고온에서 열안정성이 우수한 촉매 담체를 제조하고 천연가스의 주성분인 메탄을 산소의 몰 비를 달리해서 촉매 열분해 반응을 수행함으로써 탄소 나노튜브 및 탄소 나노선을 제조하고자 한다.

2. 실험

2.1. 촉매담체 제조

H⁺-kenyaite, DDA (dodecylamine), 그리고 TEOS (tetraethylorthosilicate)를 각각 1:6:10의 몰 비로 섞은 혼합물을 상온에서 5 h 동안 반응시키면 H⁺-kenyaite의 층과 층 사이에 DDA/TEOS가 동시에 층간

삽입된 층간화합물을 형성한다. 겔 상태의 층간화합물을 상온에서 탈이온수에 분산시키면 H⁺-kenyaite의 층간에 삽입된 TEOS는 DDA의 촉매작용에 의하여 가수 축 중합되어 siloxane 지주를 형성하면서 5 min 이내에 흰색의 고체 침전물로 변한다. 이 침전물을 여과, 세척, 건조한 후 873 K에서 5 h 동안 하소하여 층간에 SiO₂가 지주화된 silica-pillared H⁺-kenyaite (SPK)촉매담체를 얻었다.

2.2. 촉매제조 및 반응

본 연구에서 사용된 촉매반응기는 Figure 1과 같으며, 시약은 특급 시약을 사용하였다. 촉매의 괄호안의 숫자는 촉매 담지량의 질량 %를 나타낸다. Pd(5)/SPK 촉매 제조 방법은 전구체 Pd(NO₃)₂ · 6H₂O (Aldrich 제품)를 증류수에 분산시킨 후 담체 SPK를 넣고 균일하게 혼합시킨다. 그 후 건조(393 K, 24 h), 소성(1023 K, 5 h) 공정을 거쳐서 150에서 200 메쉬로 제조하였다. 촉매 반응 실험은 고정층 상압 유통식 반응기에 0.05 g의 분말 촉매를 석영솜 위에 넣고 수행하였으며, 반응기는 내경이 6 mm인 석영 반응기를 사용하였다. 반응온도, 반응물의 몰 비, 접촉시간은 각각 1023 K, CH₄/O₂=1-2, 2.08×10^{-5} g-cat · h/mL이었다. 반응기의 온도는 K형 열전대와 PID 온도 조절기를 사용하여 ±1 K 범위에서 조절하였으며, 질량유량계를 사용하여 반응물의 유량을 조절하였다. 촉매는 773 K에서 5 h 동안 25 mL H₂/min으로 환원시킨 후, 274 K/min으로 1023 K까지 증가시키면서 환원하였다. 성분 분석은 MS-5A 컬럼의 충전물을 가진 가스크로마토 그래피 (Shimadzu Co., Model 14B, Japan)를 사용하였다. 메탄의 전환율은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{전환율 (\%)} = \frac{\text{공급된 메탄의 양} - \text{생성물중의 메탄의 양}}{\text{공급된 메탄의 양}} \times 100$$

2.3. TEM, SEM, BET 분석

담체 SPK의 BET 표면적과 기공분포는 ASAP 2020 (Micromeritics) 표면적 분석 장치를 사용하여 측정 전에 1.34×10^{-5} kPa로 기체를 제거시켜 77.2 K에서 질소흡착에 의해서 얻어졌다. 촉매의 표면 형태 및 생성된 탄소의 형태는 15 keV의 조건에서 SEM (Hitachi-4700)과 200 keV의 조건에서 TEM (Jeol, 200CX)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 1023 K에서, CH₄/O₂의 몰 비가 각각 1과 2, 접촉시간이 2.08×10^{-5} g-cat · h/mL인 반응조건에서 담체 SPK에 전구체 Pd가 5 wt% 담지된 촉매의 반응시간에 대한 메탄의 전환율을 나타내었다. Figure 2에서 Pd(5)/SPK 촉매상에서 반응물 몰 비를 1에서 2로 변화시켜 메탄의 전환율을 구한결과 산소의 몰 비가 높을수록 메탄의 전환율이 높음을 알 수 있었고, 80 h 이상까지도 평균 92% 및 84%의 메탄의 전환율을 각각 나타내었다.

Figure 3의 SPK의 N₂ 흡착등온선은 N₂ 가스의 흡착과정과 탈착과정이 서로 다른 히스테리시스를 가진 중기공 세공이 잘 발달된 VI형 이었고, SPK 담체의 BET 비표면적은 877 m²/g이었다. Figure 4는 Pd(5)/SPK 촉매의 반응후의 촉매 표면의 SEM 사진을 보여준다. SEM 사진으로부터 탄소나노튜브 생성 메커니즘은 촉매 Pd 입자의 표면에 메탄이 흡착된 후 용해된 탄소가 Pd 입자 주위를 통해서 SPK 표면에 확산된다. 그리고, SPK 표면상에서 탄소 나노튜브가 침적 성장된 것으로 사료된다. 이것은 Baker와 Harris[8]에 의해서 제안된 탄

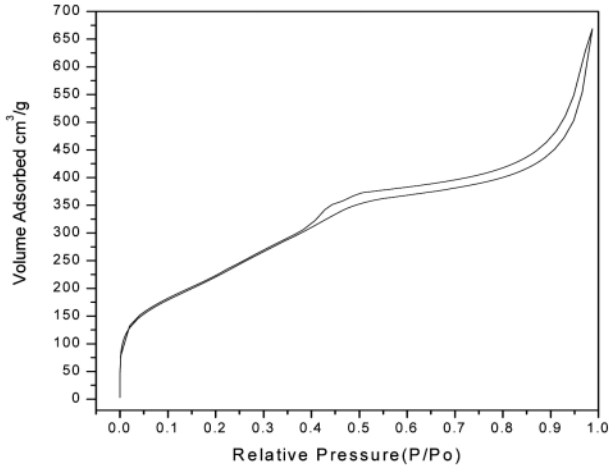


Figure 3. N₂ isotherm of SPK carrier.

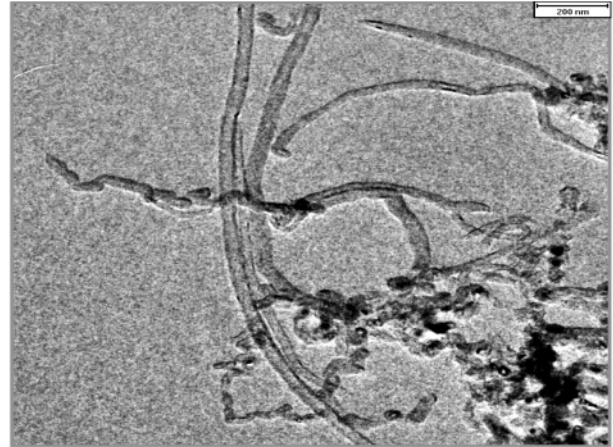


Figure 6. Transmission electron micrograph of carbon nanotubes formed on Pd(5)/SPK catalyst bed support.

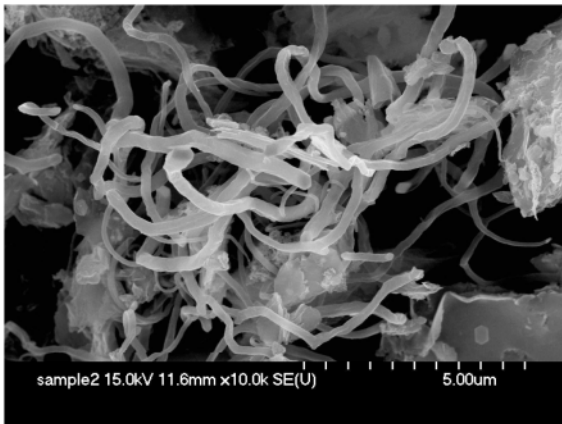
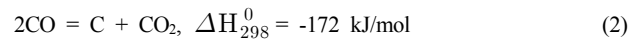
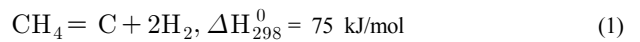


Figure 4. Scanning electron micrograph of carbon nanotubes formed on Pd(5)/SPK catalyst surface after reaction.

소 나노튜브의 첨단 성장 방식(tip growth mode) 성장 모델을 잘 나타내고 있다.

Figure 5는 CH₄/O₂의 몰 비 2에서 메탄을 열분해한 결과 촉매층 지지대 표면에 직선형의 단일벽 탄소 나노튜브가 잘 만들어졌음을 보

여준다. 이러한 직선형 탄소 나노튜브는 산소에 의해서 분해된 탄소가 촉매 지지대 표면에 직접 침적되어 성장된 것으로 사료되며, 탄소의 성장속도 벡터가 일정하고 촉매 지지대의 표면이 매끄럽기 때문인 것으로 판단된다[9]. 또한 Figure 6은 Pd(5)/SPK 촉매 지지대 표면에 만들어진 탄소 나노튜브의 200 nm에서의 TEM 사진으로 속이 비어있는 튜브의 형태를 잘 보여주고 있어 탄소 나노튜브가 잘 만들어졌음을 확인할 수 있었다. Figure 7은 Pd(5)/SPK 촉매 지지대 표면에 탄소 나노선들이 잘 만들어졌음을 보여주고 있다. 이것은 메탄의 분해 (1)[5] 및 CO의 불균등화반응인 Boudouard 반응 (2)[7]에 의해서 만들어진 탄소 증기가 촉매층 지지대 표면에 응축되어 탄소 나노선들의 링구조의 핵을 형성한 후 침적되어 성장된 것으로 사료된다[10].



CH₄/O₂의 몰 비가 1인 경우엔 촉매층 지지대 표면에 탄소가 거의 침적되지 않았으나, CH₄/O₂의 몰 비가 2인 경우에는 촉매층 지지대

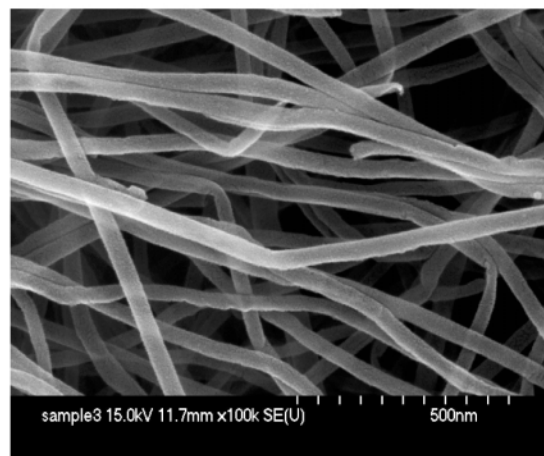
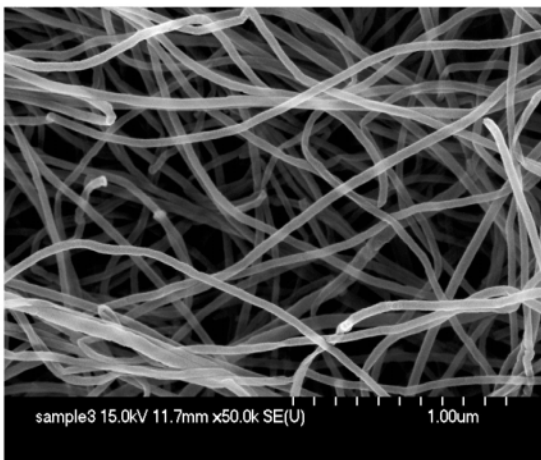


Figure 5. Scanning electron micrographs of different scales of carbon nanotubes formed on Pd(5)/SPK catalyst bed support.

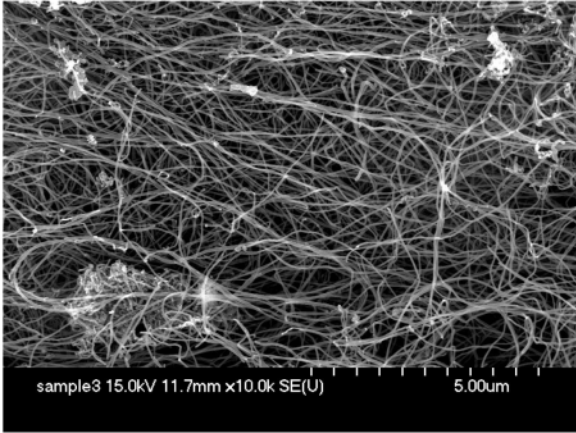


Figure 7. Scanning electron micrograph of carbon nanowires formed on Pd(5)/SPK catalyst bed support.

표면상에 반응기를 봉쇄할 정도로 탄소가 침적되어 촉매 표면상에 만들어진 탄소 나노튜브와는 달리 직선형 탄소 나노튜브들이 잘 만들어짐을 알 수 있었다. 탄소 나노튜브 및 탄소 나노선의 생성은 산소의 몰 비에 많은 영향을 받는 것으로 사료된다.

4. 결 론

고정층 상압 유통식 반응기를 사용하여 담체 SPK를 제조하여 Pd를 5 wt% 담지한 촉매상에서 CH_4/O_2 의 몰 비가 1과 2인 조건에서 각각 메탄을 열분해 한 결과 80 h 이상까지도 평균 92% 및 84%의 메탄의 전환율을 각각 얻었다. SPK 촉매 담체는 열 안정성이 우수하였으며, N_2 흡착등온선은 중기공 세공이 잘 발달된 IV형이었다. CH_4/O_2 의 몰 비가 1인 조건에서는 촉매층 지지대에 탄소가 거의 침적되지 않았으

나, 2에서는 촉매층 지지대에 반응기를 봉쇄할 정도로 많은 탄소가 침적되었다. 침적된 탄소를 TEM 및 SEM으로 분석한 결과 많은 수의 탄소 나노튜브와 탄소 나노선들이 만들어졌음을 확인할 수 있었고, 촉매 표면상에 침적된 탄소 생성 메커니즘은 침탄성장방식이었고, 촉매 지지대 표면상에 만들어진 직선형 탄소 나노튜브와 탄소 나노선들은 일정한 탄소 성장 벡터와 탄소 나노선의 링구조 핵형성이 중요한 역할을 하였다.

참 고 문 헌

1. Y. Chen, D. Ciuparu, S. Lim, Y. Yang, G. L. Haller, and L. D. Pfefferle, *J. Catal.*, **26**, 351 (2004).
2. M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama, and T. Okubo, *J. Catal.*, **225**, 230 (2004).
3. M. Pérez-Cabero, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón, A. Guerrero-Ruiz, and Rodríguez-Ramos, *J. Catal.*, **224**, 197 (2004).
4. H. J. Seo and E. Y. Yu, *Environ. Eng. Res.*, **7**, 247 (2002).
5. L. Ni, K. Kuroda, L.-P. Zhou, T. Kizuka, K. Ohta, K. Matsuishi, and J. Nakamura, *Carbon*, **44**, 2265 (2006).
6. H. Ago, N. Uehara, N. Yoshihara, M. Tsuji, M. Yumura, N. Tomonaga, and T. Setoguchi, *Carbon*, **44**, 2912 (2006).
7. Y. Chen, D. Ciuparu, S. Lim, G. L. Haller, and L. D. Pfefferle, *Carbon*, **44**, 67 (2006).
8. P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, 32, Cambridge University Press, Cambridge (2001).
9. S. Amelinkx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, and J. B. Nagy, *Science*, **265**, 635 (1994).
10. C. H. Kiang and W. A. Goddard III, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2515 (1996).