

Citric Acid를 첨가하여 제조한 Co-Fe-Mo/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 유동층 반응기에서 합성한 탄소나노튜브의 물리적 특성

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

Physical Properties of Carbon Nanotube Synthesized using Co-Fe-Mo/Al₂O₃ Catalyst Prepared by Adding Citric Acid in a Fluidized Bed Reactor

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

서론

구조적인 특성에 기인하는 우수한 물성을 가진 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)는 전자, 재료, 기계 등의 다양한 분야에 응용할 수 있는 잠재력을 인정받았다[1-3].

Laser-ablation, Electric-arc-discharge, Chemical Vapour Deposition(CVD)을 포함하여 여러 가지방법으로 CNTs의 합성이 가능하다[4-6]. 하지만 CNTs의 높은 가격은 상용화에 장애요소가 되고 있고, 가격 경쟁력을 위하여 CNTs의 대량생산에 관한 연구가 이루어지고 있다. 유동층 반응기를 이용한 CCVD 방법은 연속공정이 가능한 점에서 많은 연구가 이루어지고 있다. Wang 등[7]은 유동층 반응기가 간단하고 저렴하게 multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs)를 합성할 수 있다고 발표하였다. 최근에는 유동층 반응기에서 carbon nanotube의 대량합성과 더불어 구조 및 직경 제어에 대한 연구도 이루어지고 있다. Son 등[8]은 carbon source로 methane(CH₄), acetylene(C₂H₂), ethylene(C₂H₄), ethane(C₂H₆)을 사용하여 기체-고체 유동층 반응기에서 MWCNTs를 합성한 실험에서 methane을 사용하였을 때, 저직경, 고결정성의 MWCNTs가 성장되었다고 발표하였다. Zhang 등[9]은 유동층 반응기를 이용하여 CCVD방법으로 CNTs를 합성할 때 Fe/MgO 촉매를 사용하였는데 Fe의 함량(0.5-15wt%)에 따라 SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs가 선택적으로 성장한다고 발표하였다. 또한 기판위에 전이금속 입자를 코팅하여 탄소나노튜브를 성장시키는 기판 CVD방법에서 기판의 수직방향으로 정렬된 CNTs가 성장[10, 11]하는 것처럼 촉매를 이용하여 수직방향으로 정렬된(bundle type) CNTs를 합성한 연구 결과가 발표되고 있다. Wang 등[12]은 lamellar type의 Fe/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 CCVD방법으로 bundle type의 MWCNTs를 합성한 연구결과를 발표하였다. Zhang 등[13]도 lamellar type의 촉매를 이용하여 유동층 반응기에서 수직방향으로 정렬된 CNTs를 합성하였다.

본 연구에서는 유동층 반응기를 이용하여 CCVD방법으로 탄소나노튜브를 합성할 때 사용되는 Co-Fe-Mo/Al₂O₃ 촉매의 제조조건(metal loading(Co+Fe+Mo), metal molar ratio(Co/Fe), additive mass ratio(g_{CA}/g_{cat}))에 따른 촉매의 형상 변화와 합성된 CNTs의 형상의 변화를 관찰하였다. 또한 TGA분석을 수행함으로써 합성한 products 중에 CNTs의 순도를 파악하였다.

실험

MWCNTs 합성에 사용하는 Co-Fe-Mo/Al₂O₃ 촉매는 Combustion방법으로 제조하였다. 총 전이금속(Co+Fe+Mo)의 함량은 30-70wt%, metal molar ratio(Co/Fe)는 1-5가 되도록 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 60ml의 증류수에 녹였다. 이론적 계산을 바탕으로 촉매의 질량이 10g이 되는 것을 기준으로 시료의 양을 결정하였다. Combustion방법에서 연료로 사용되는 Citric acid (99.5%, DUKSAN)와 촉매의 mass ratio가 0-0.6(g_{CA}/g_{cat}) 이 되도록 정량하여 첨가하였다. 각각의 조건에서 제조한 혼합용액을 550℃의 온도에서 30분간 연소시켰다. 연소과정 중에 시료에 포함되어 있는 C, H, N 성분은 기체 상태로 날아가고 최종적으로 산화된 powder상태의 촉매를 얻을 수 있다.

제조한 촉매 중에서 45-150µm 크기의 촉매 2g을 사용하여 유동층 반응기(Fig. 1)에서 CNTs를 합성하였다. 유동층 반응기의 specification은 이전의 Son 등[8]이 설명하였다. 기체 분산관은 bubble cap type을 사용하였고 carbon source는 가격이 저렴한 액화석유가스(LPG)를 사용하였다. 반응기 내부의 공기를 제거하기 위해 N₂를 공급하다가 반응기 내부의 온도가 750℃에 도달하면 LPG와 H₂를 각각 1500cm³/min씩 넣어주면서 1시간동안 CNTs를 성장시켰다. 생성물의 수율은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Catalyst yield(g/g}_{\text{cat}}) = \frac{M_p - M_{\text{cat}}}{M_{\text{cat}}} \quad (1)$$

M_p는 생성물의 질량이고, M_{cat}는 반응하기 전에 넣어준 산화된 촉매의 질량으로 2g이다. 생성물 중에서 합성된 탄소나노튜브의 순도를 파악하기 위해서 thermal gravimetric Analysis(TGA; TGA7, PERKIN ELMER)를 사용하였다. 또한 field emission scanning electron microscopy(FE-SEM;JSM-7500F, JEOL)을 이용하여 합성된 MWCNTs의 형상을 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 Metal loading(Co+Fe+Mo)이 30wt%이고 Metal molar ratio(Co/Fe)가 1, additive mass ratio(g_{CA}/g_{cat})가 0.60인 조건에서 제조한 Co-Fe-Mo/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 유동층 반

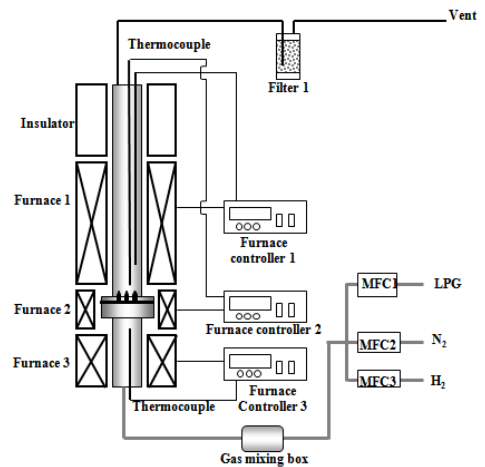


Fig. 1 Schematic diagram of fluidized bed reactor which used at synthesis of CNTs.

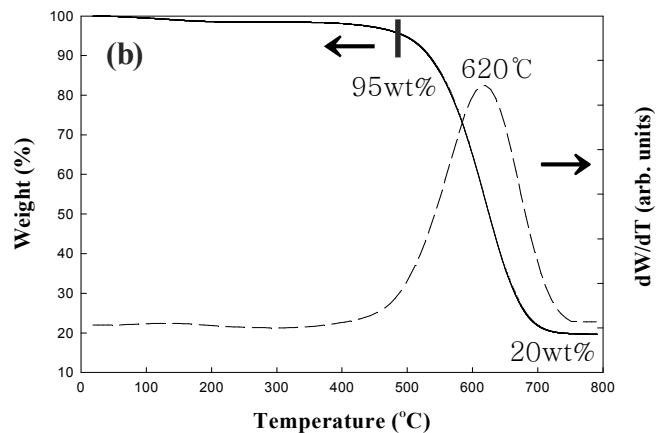
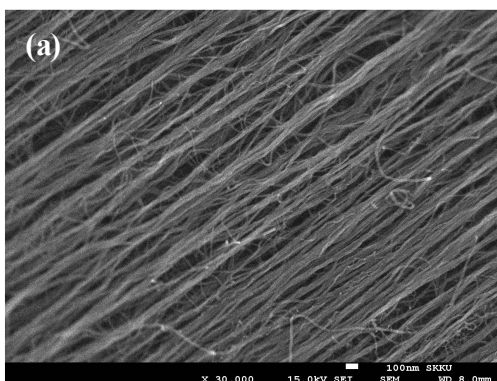


Fig. 2 SEM image(a) and TGA curve(b) of bundle type MWCNTs synthesized using Co-Fe-Mo/Al₂O₃ catalyst in fluidized bed; metal loading(Co+ Fe+ Mo) : 70wt%, metal molar ratio(Co/Fe) : 1, additive mass ratio(g_{CA}/g_{cat}) : 0.60

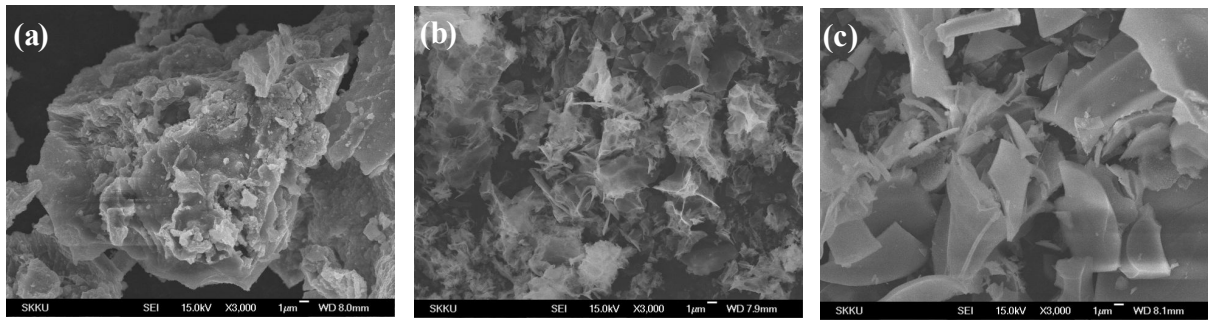


Fig. 3 morphology of Co-Fe-Mo/Al₂O₃ catalyst with increasing additive mass ratio(g_{CA}/g_{cat}); (a) 0, (b), 0.6, (c) 3.0

응기에서 합성한 MWCNTs의 SEM image(a)와 TGA curve(b)이다. Fig. 2(a)에서 보듯이 bundle type의 MWCNTs가 합성된 것을 확인할 수 있다. Zhang 등[13]은 lamellar type의 촉매를 제조하여 vertical aligned CNT arrays(bundle type)를 합성하였다. 기관에서 합성한 것과 같이 판상의 형태에 active site인 전이금속이 담지된 lamellar type의 촉매는 CNTs가 촉매의 수직방향으로 성장하는데 영향을 준다고 하였다. Fig. 3은 metal loading(Co+Fe+Mo)과 metal molar ratio(Co/Fe)는 각각 70wt%와 5로 고정하고 additive mass ratio(g_{CA}/g_{cat})가 0, 0.6, 3.0으로 변화시키면서 제조한 촉매의 SEM image이다. 촉매 제조 시 첨가하는 Citric acid의 촉매 대비 질량비가 증가함에 따라 촉매의 형상이 Fig 3에서 보는 바와 같이 비정형에서 판형으로 변하는 것을 확인할 수 있다. Citric acid의 촉매 대비 질량비가 증가함에 따라 bundle type의 CNTs가 쉽게 형성될 수 있다. 또한 citric acid는 전이금속 입자의 균일한 분산을 도와주기 때문에 품질 좋은 bundle type의 CNTs 합성에 도움을 준다.

Metal loading(Co+Fe+Mo)이 30wt%이고 Metal molar ratio(Co/Fe)가 1, additive mass ratio(g_{CA}/g_{cat})가 0.60인 조건에서 제조한 Co-Fe-Mo/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 유동층 반응기에서 합성한 MWCNTs의 catalyst yield는 517%이다. 생성된 products 중 CNTs의 순도를 알아보기 위해서 TGA분석을 수행하였다. TGA분석은 합성된 CNTs의 순도를 파악하기 위해서 일반적으로 사용되는 방법이다. Fig. 2(b)는 bundle type의 MWCNTs를 분석한 TGA curve이다. 선행 연구자들이 직접 합성한 CNTs를 이용하여 TGA분석한 결과들이 있다 [14-17]. CNTs의 연소온도는 CNTs의 직경, 결정성, 벽의 수, CNT 내 촉매의 존재 유무 등에 따라 영향을 받기 때문에 선행 연구자들의 TGA 결과는 조금씩 다르다. 선행 연구자들의 결과를 종합하면 amorphous carbon의 경우 350°C이전의 온도에서 연소를 시작하여 350°C에서 가장 많은 질량 감소가 발생하고 MWCNTs는 490°C에서 질량 감소를 시작한다. 선행 연구자들의 결과를 바탕으로 Fig. 2(b)의 결과를 해석하면 촉매를 포함한 MWCNTs의 순도는 95wt%이고, 촉매는 전체 샘플의 질량의 20wt%에 해당한다. MWCNTs를 구성하는 탄소는 전체 탄소성분 중 94wt%를 차지한다.

결론

본 연구에서 유동층 반응기를 이용하여 촉매 제조 조건(metal loading(Co+Fe+Mo), metal molar ratio(Co/Fe), additive mass ratio(g_{CA}/g_{cat}))에 따른 합성된 MWCNTs의 형상변화와 순도에 대한 연구를 수행하였다. 촉매 제조 시 첨가되는 citric acid의 촉매대비 질량비가 증가할수록 촉매의 형상이 판형으로 변하고 그에 따라 bundle type의 MWCNTs가 쉽게 성장할 수 있다. 또한 bundle type의 MWCNTs를 구성하는 탄소성분은 전체 products의 탄소성분 중 94wt%를 차지하였다.

참고문헌

- [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] Bethune D. S., Kiang C. H., de Vries M. S., 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).
- [5] Yacaman M. J., Yoshida M. M., Rendon L and Santiesteban J. G., Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, *Appl Phys Lett*, **62**, 202-4(1993).
- [6] 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).
- [7] Wang Y., Wei F., Luo G., Yu H., and Gu G., The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor, *Chemical Physics Letters*, **364**, 568-572 (2002)
- [8] Son S. Y., Lee Y., Won S., Lee D. H., Kim S. D., and Sung S. W., High-Quality Multiwalled Carbon Nanotubes from Catalytic Decomposition of Carbonaceous Materials in Gas-Solid Fluidized Beds, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 2166-2175 (2008)
- [9] Zhang Q., Zhao M., Huang J., Qian W., and Wei, F. : "Selective Synthesis of Single/Double/Multi-walled Carbon Nanotubes on MgO-Supported Fe Catalyst." *Chinese Journal of Catalysis*, Volume **29**, Issue 11 (2008)
- [10] Moodley, P., Loos, J., Niemantsverdriet, J. W., and Thüne, P. C., Is there a correlation between catalyst particle size and CNT diameter?, *Carbon*, **47**, 2002-2013 (2009).
- [11] Bartsch, K. and Leonhardt, A., An approach to the structural diversity of aligned grown multi-walled carbon nanotubes on catalyst layers, *Carbon*, **42**, 1731-1736 (2004)
- [12] Wang, X. Q., Li, L., Chu, N. J., Liu, Y. P., Jin, H. X., and Ge, H. L., Lamellar Fe/Al₂O₃ catalyst for high-yield production of multi-walled carbon nanotubes bundles, *Materials Research Bulletin*, **44**, 422-425 (2009).
- [13] Zhang, Q., Zhao, M. Q., Huang, J. Q., Liu, Y., Wang, Y., Qian, W. Z., and Wei, F., Vertically aligned carbon nanotube arrays grown on lamellar catalyst by fluidized bed catalytic chemical vapor deposition, *Carbon*, **47**, 2600-2610 (2009)
- [14] Pang, L. S. K., Saxby, J. D., and Chatfield, S. P., Thermogravimetric Analysis of Carbon Nanotubes and Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry*, **97**, 6941-6942 (1993)
- [15] Shi, Z. J., Lian, Y. F., Liao, F. H., Zhou, X. H., Gu, Z. N., Zhang, Y. G., and Iijima, S., Purification of single-wall carbon nanotubes, *Solid State Communications*, **112**, 35-37 (1999)
- [16] Cabero, M. P, Ramos, I. R., and Ruíz, A. G. : "Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor." *Journal of Catalysis*, **215**, 305-316 (2003)
- [17] Li, H. P., Zhao, N. Q., He, C. N., Shi, C. S., Du, X. W., and Li, J. J., Thermogravimetric analysis and TEM characterization of the oxidation and defect sites of carbon nanotubes synthesized by CVD of methane, *Materials Science and Engineering A*, **473**, 355-359 (2008)