



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

대항류 확산화염을 이용한 친환경
선박용 소재인 탄소나노튜브의 합성에
관한 연구

A Study on the Synthesis of Carbon Nanotubes as a
Material for Eco-Ship using Counterflow Diffusion Flames



지도교수 최재혁

2013년 7월

한국해양대학교 대학원

기관시스템공학과

김재현



공학석사 학위논문

대항류 확산화염을 이용한 친환경
선박용 소재인 탄소나노튜브의 합성에
관한 연구

A Study on the Synthesis of Carbon Nanotubes as a
Material for Eco-Ship using Counterflow Diffusion Flames

The seal of Korea Maritime University is a circular emblem. It features a central figure of a person standing on a base, with wavy lines below representing water. The text 'KOREA MARITIME UNIVERSITY' is written in a semi-circle at the top, and '1945' is at the bottom. The Korean text '한국해양대학교' is written around the inner edge of the seal.

지도교수 최재현

2013년 7월

한국해양대학교 대학원

기관시스템공학과
김재현

본 논문을 김재현의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장	윤석훈
위원	최세혁
위원	임태우



한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	vi

제1장

1. 서 론

1.1 연구개요	1
1.2 화염합성 연구현황	8
1.3 탄소나노튜브 생성 메커니즘	9

제2장

2. 실험장치의 구성 및 방법

2.1 실험장치	14
2.2 분석장비	18
2.3 수치해석 방법	18

제3장

3. 실험결과 및 고찰

3.1 메탄/수소/질소 대향류확산화염에서의 CNT 합성	19
3.1.1 수치해석 결과	19
3.1.2 수소를 첨가한 화염합성 결과	26
3.1.3 수소를 첨가한 탄소나노튜브 합성에 관한 고찰	34
3.2 메탄/수소/아르곤 대향류 확산화염에서의 CNT 합성	35
3.2.1 수치해석 결과	35
3.2.2 아르곤을 첨가한 화염합성 결과	38
3.3 메탄/아세틸렌/질소 대향류 확산화염에서의 CNT 합성	45
3.3.1 수치해석 결과	45
3.3.2 아세틸렌을 첨가한 화염합성의 결과	51

3.3.3 아세틸렌을 첨가한 탄소나노튜브 합성에 관한 고찰 58

제4장

4. 결론 59



List of Tables

Table 3-1 Melting Point according to various catalyst	21
Table 3-2 EDS Analysis of particle formed from synthesis	27



List of Figures

Fig. 1-1 Structure of Coflow Inverse Diffusion Flame	4
Fig. 1-2 Formation of Coflow Diffusion Flame	5
Fig. 1-3 Sketch of a double-faced wall stagnation flow (DWSF) burner	6
Fig. 1-4 Soot Formation of Counterflow Diffusion Flame	7
Fig. 1-5 SLS Mechanism of CNT Growth	11
Fig. 1-6 VLS Mechanism of CNT Growth	12
Fig. 1-7 Formation Mechanism of Carbon Nanotube	13
Fig. 2-1 Experimental Set up	15
Fig. 3-1 Simulation result according to Hydrogen mixing ratio	22
Fig. 3-2 SEM images of Flame Synthesis added Hydrogen to Fuel	28
Fig. 3-3 Synthesis Materials added Hydrogen	31
Fig. 3-4 Comparison Simulation Graph according to change of a dilution	36
Fig. 3-5 SEM images of Synthesis materials according to change of a dilution ..	39
Fig. 3-6 Pictures of Acetylene added Flame	46
Fig. 3-7 Comparison Simulation Graph according to change of Acetylene rate ...	48
Fig. 3-8 SEM images of Synthesis materials added Acetylene into Fuel Gas	52
* 참고문헌	60

대항류 확산화염을 이용한 친환경 선박용 소재인 탄소나노튜브의 합성에 관한 연구

Kim, Jae Hyun

Department of Marine System Engineering
Graduate School of Korea Maritime University

Abstract

Carbon nanotubes(CNTs) have potential in fields such as space transportation, nanotechnology, electronics, optics, materials science, and architecture since they have unique and useful chemical and physical properties, extraordinary strength, and efficiency in heat conduction. Numerous techniques have been developed for the synthesis of CNT, including Electric discharge, Laser ablation, chemical vapor deposition etc.

But these methods require high energy input and difficulty in separating CNTs from the product. Therefore, large-scale applications require a simple, continuous and energy efficient method to synthesis CNTs. Recently, Flame synthesis method has attracted considerable attention due to energy efficiency, large scale synthesis & high purity synthesis of CNTs.

In this study, experimental studies were performed for the synthesis of Carbon Nano Tube using Counterflow diffusion flame which can be used as a material of Eco-Ship. Methane with Hydrogen & Acetylene were used as a fuel gas and

errocene was used as a catalyst for synthesis of CNT.

These major parameters were H_2 & C_2H_2 mixing rate as a fuel gas and N_2 & Ar gas mixing rate as dilution gas in fuel side. Characteristics of CNT formation were analyzed from SEM(Scanning Electron Microscope) & TEM(Transmission Electron Microscope). As the result of these works, First, as shown in numerical result, the flame temperature was increased with increasing hydrogen concentration. The temperature of 10% H_2 mixture flame was higher 150 K than pure H_2 flame. This means that the temperature plays an important role for synthesis of CNT. Second, in case of using Argon as a dilution gas, the flame temperature was increased about 100 K and found out various CNTs which have thicker diameter & longer length. Third, In case of using CH_4 and C_2H_2 as fuel gas, due to increase in carbon source and flame temperature, acceleration of synthesis of CNT was found. Result from increasing of flame temperature, diameter of CNT became thick but the length became short. According to the CNT mechanism, it can be considered that the excessive carbon source is growing as soot and pollute catalyst particle and then they interrupts supply of carbon source.

Accordingly, it was found that the supply of appropriate quantity of carbon source can makes effect to synthesis of high purity of CNT.

제 1장 서론

1.1 연구 개요

최근 들어 우주산업이나 해양개발 등의 새로운 산업분야의 기술개발과 관심으로 특수한 환경에 적합한 높은 수준의 물성치를 가지는 신소재에 대한 요구가 증가하고 있다. 산업분야의 확장뿐만 아니라 기존의 산업들도 과거의 화석에너지가 점유하고 있던 자리를 신재생에너지기술이 대체하면서 나타난 변화에 발맞출 수 있는 새로운 소재에 대한 관심이 급증하고 있다. 이러한 요구는 해운산업도 예외는 아니다. 최근 급격한 유가의 상승과 환경오염에 의한 기상이변의 문제가 대두되면서 해운산업에서도 선박에 관하여 강화된 환경관련 규정 및 새로운 기술들을 요구하고 있다. 이러한 흐름을 통하여 친환경 선박에 관한 기술 개발이 활성화 되면서 선박에서 사용하는 화석에너지를 혁신적으로 대체할 수 있는 에너지원으로 떠오르는 연료전지에 대한 관심이 집중되고 있다.

그러나 연료전지의 경우, 수소를 연료로 사용하기 때문에 수소의 이송과 저장을 안전하고 효과적으로 수행할 수 있는 저장용 물질이 필요하다[1].

위에서 언급한 다양한 산업분야에서 필요로 하는 높은 수준의 성능을 가지는 신소재들 중에서 최근 가장 각광받고 있는 것이 바로 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)이다. 탄소나노튜브는 강도가 강철보다 100배 이상 강하고 열전도율은 자연계에서 가장 뛰어난 다이아몬드와 비슷하며, 구리보다 높은 전기

전도도를 갖고 있다. 뿐만 아니라 탄소섬유의 취약점으로 평가되던 변형의 문제까지 보완되어 완벽에 가까운 신소재로 평가 받고 있다.

탄소나노튜브는 1985년 Kroto와 Smalley가 탄소동소체(allotrope)중 하나인 풀러렌(fullerene, C₆₀)을 처음 발견한 이후, 1991년 Iijima 박사가 전기방전법으로 처음 합성하게 되었다. 이후 많은 연구자들에 의하여 다양한 합성방법들이 등장하면서 탄소나노튜브를 상용화하려는 노력이 이루어지고 있다. 현재까지 개발된 탄소나노튜브 합성방법으로는 전기방전법, 레이저증착법, 화학기상증착법, 기상합성법, HiPCO법 등[2][3]이 있다.

전기방전법은 초기에 탄소나노튜브를 합성할 때 주로 사용한 방법으로 두 개의 탄소 막대를 양극과 음극에 배치하고 헬륨분위기하에서 두 전극 사이에 직류전원을 인가하여 방전을 일으켜 합성하는 방법이다.

레이저증착법은 미국의 Smalley에 의해 개발된 방법으로 1,200°C의 오븐 안에 있는 흑연에 레이저를 조사하여 기화시킨 후 여러 과정을 통하여 응축시키면서 탄소나노튜브를 합성하는 방법이다.

화학기상증착법은 기체상태의 원료 물질을 가열한 기관 위에 공급하고, 기관 표면에서의 화학 반응에 따라서 탄소나노튜브를 합성하는 방법이다. 기상합성법은 반응로안에 반응가스와 촉매금속을 직접 공급하여 기상에서 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로써, 탄소나노튜브를 대량으로 합성하기에 유리한 방법으로 알려져 있으며, Hipco법은 단일벽탄소나노튜브(SWCNT)를 합성하는 방법 중의 하나로 기존의 벤젠이나 헥산 등의 탄화수소화물 대신 일산화탄소와 펜타카르보닐의 혼합물을 열분해 하여 SWCNT를 합성하는 방법으로 미국의 Smalley 그룹에서 제안한 방법이다.

그러나 이러한 방법들은 합성에 필요한 고온의 열원을 얻는데 많은 에너지를 필요로 하고 합성 후 복잡한 별도의 공정을 거쳐야 하는 문제들로 인하여 탄소나노튜브의 가격이 매우 고가가 되어 상용화가 매우 힘든 실정이다. 이런 문제점을 개선할 수 있는 방법으로 최근 화염합성법(flame synthesis method)이 새롭게 주목받고 있다.

화염합성법은 현재 탄소나노튜브의 합성법으로 가장 각광받고 있는 화학기

상증착법(chemical vapor deposition, CVD)과 비교하였을 때 합성에 필요한 고온의 열원을 화염을 통해 손쉽게 형성하고, 매우 간단한 장치의 구성으로 탄소나노튜브를 대량 합성할 수 있는 장점이 있다. 특히 화염중에서도 대향류 확산 화염을 사용할 경우 동축류 확산화염과 비교하여 넓은 화염의 면적을 활용할 수 있어 균일한 열전달을 통해 고순도의 탄소나노튜브 합성이 가능하다[4].

Fig. 1-1 및 Fig. 1-2는 동축류 확산화염의 개념도를 나타낸 것이다[4]. 동축류 화염의 특징은 산화제와 연료제가 같은 방향으로 분사된다는 것이다. 연료노즐 주위로 산화제가 분사되는데 이로 인하여 형성되는 화염의 형상은 청염안으로 황염이 있는 일반적인 화염의 형상을 보인다. 동축류 화염의 특성상 화염이 원추 모양이기 때문에 기관으로의 열전달이 균일하지 못하며 CNT 합성을 위한 황염으로의 진입이 곤란한 점이 있다. 그러나 Fig. 1-3 및 Fig. 1-4에 나타난 대향류 확산화염에서는 산화제는 상부에서 하부로, 연료제는 하부에서 상부로 분사되는 형태로서 동축류 화염에 비하여 넓은 열전달면적을 지닌 화염을 확인할 수 있으며, 정체면(stagnation plane)과 화염 사이에 CO 농도가 높게 나타나는 카본소스 생성층이 존재하는 특성이 있다.

따라서 본 연구에서는 대향류 확산화염을 통한 탄소나노튜브 생성의 메커니즘을 파악하고 합성에 관여하는 중요인자의 영향을 분석하여 탄소나노튜브 생성의 순도 및 수율을 향상시키는 방법을 모색하고자 하였다.

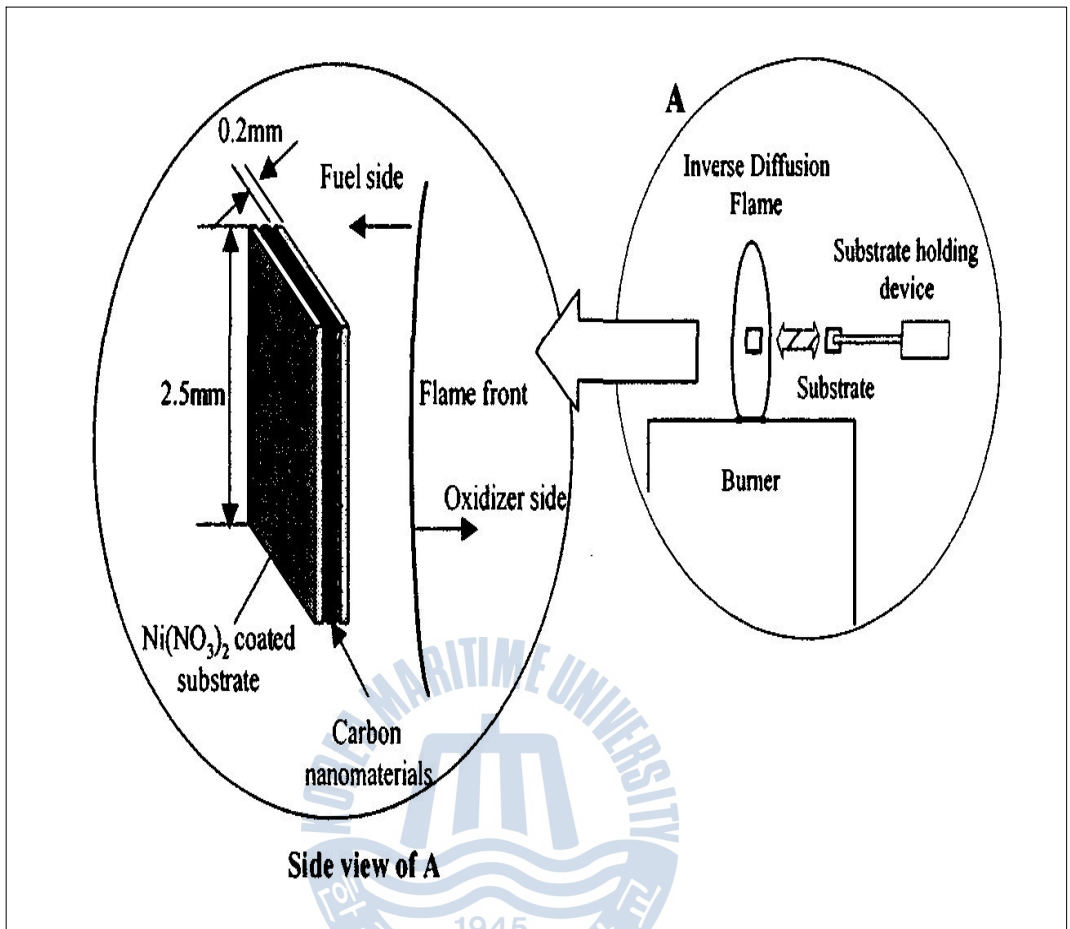


Fig. 1-1 Structure of Coflow Inverse Diffusion Flame[8]

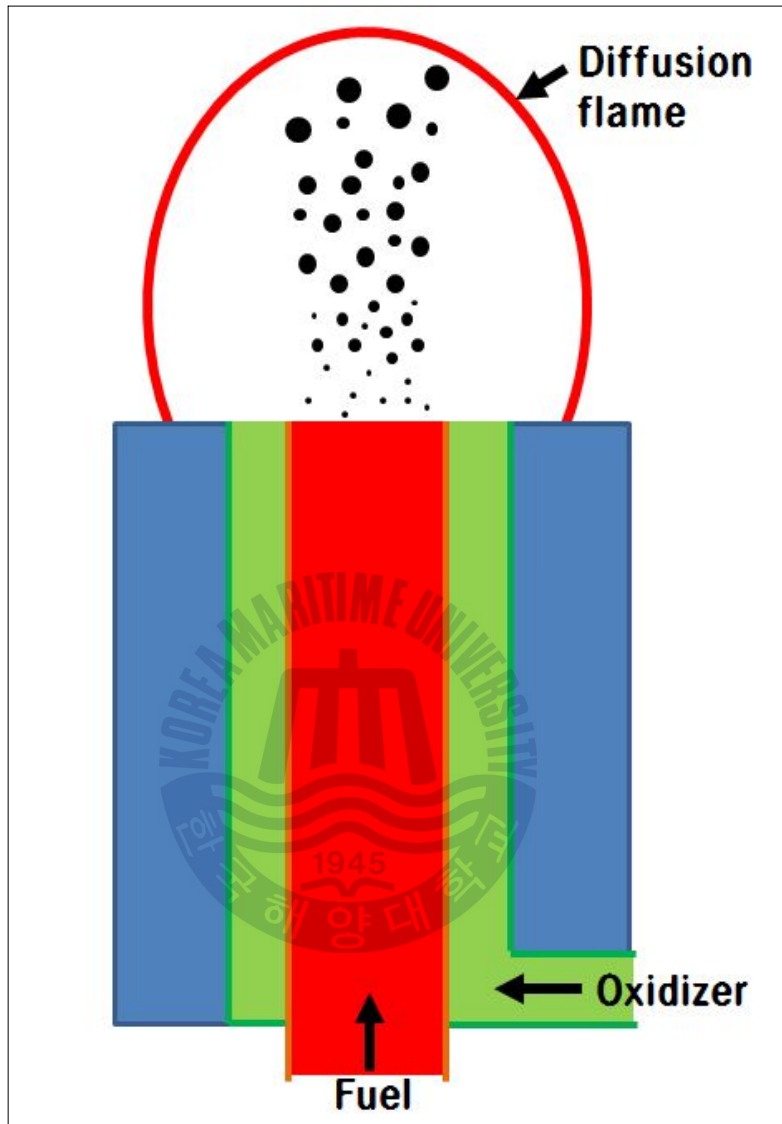


Fig. 1-2 Formation of Coflow Diffusion flame

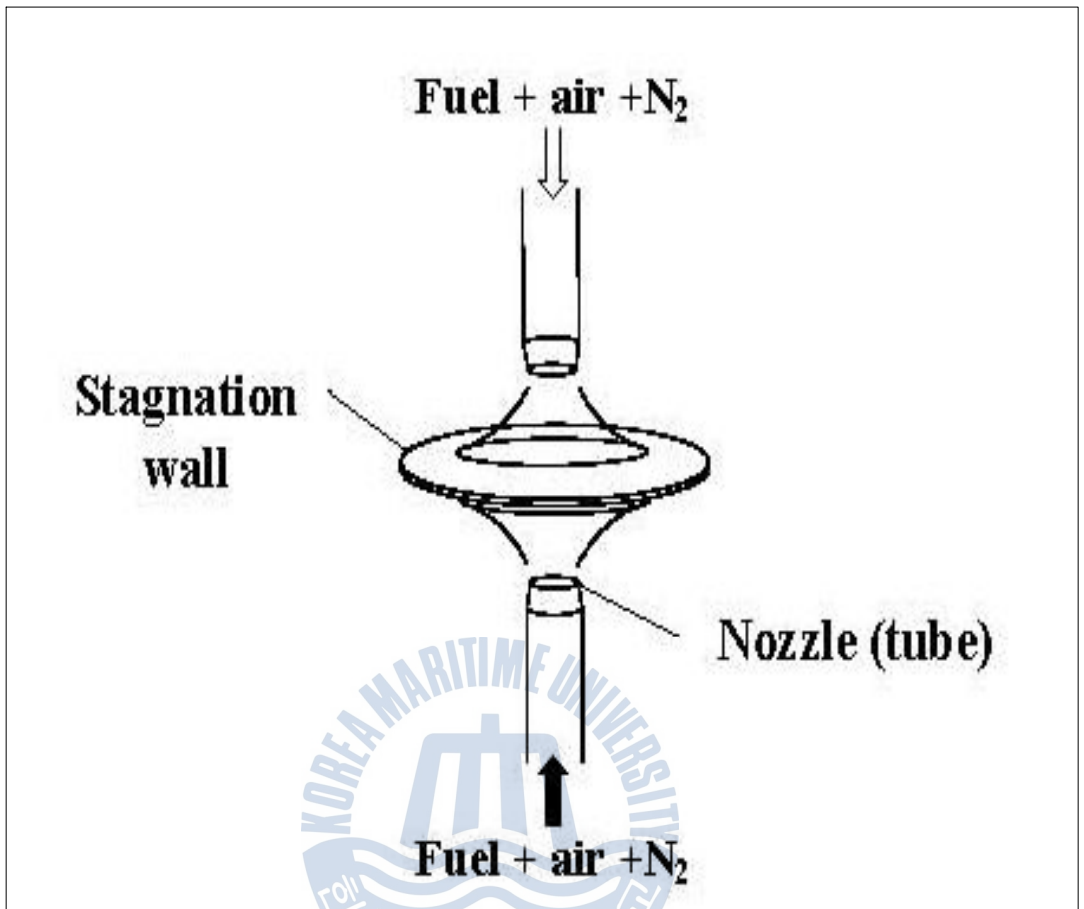


Fig. 1-3 Sketch of a double-faced wall stagnation flow(DWSF) burner[12].

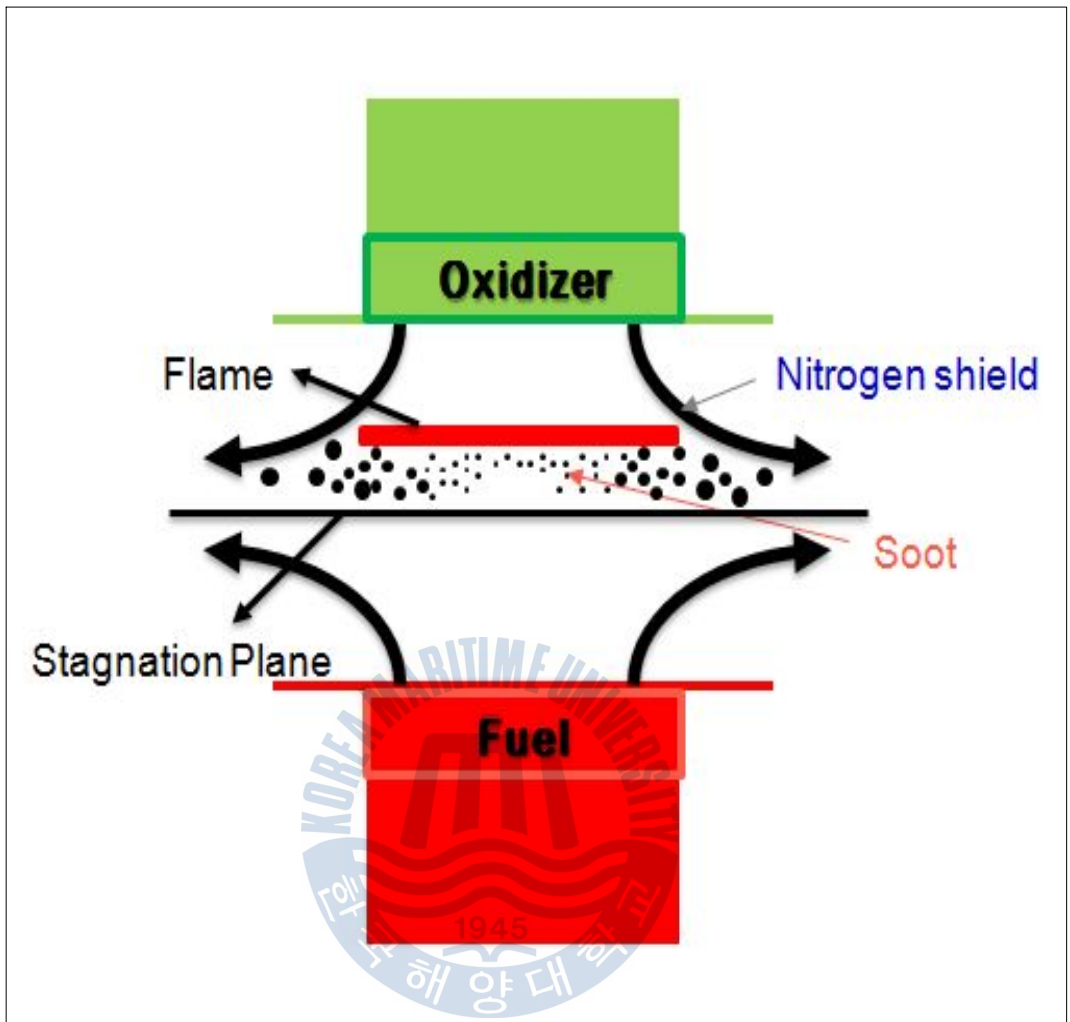


Fig. 1-4 Soot Formation of Counterflow Diffusion Flame

1.2 화염합성 연구 현황

화염합성에 관한 연구는 2000년대에 들어서야 시작되었는데, 2000년에 Vander Wal이 메탈로센 촉매와 아세틸렌을 연료로 한 역확산화염내에서 TEM 그리드 샘플링을 통해 성공적인 단일벽 탄소나노튜브(single-wall carbon nanotube, SWCNT)를 합성하였다. 또한 이를 시작으로 Saito 등이 동축류 화염과 나노템플릿 기판을 통해 양질의 탄소나노튜브를 합성하였으며[5], Kennedy 등이 대향류 화염을 활용하여 다중벽 탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotube, MWCNT)을 합성하였고[6], 최근 Ito 등이 마이크로중력 하에서의 탄소나노튜브 합성실험을 수행하고 있다[7].

화염합성법이 다른 합성법에 비하여 뒤늦게 연구가 시작된 이유는 초기 화염을 활용한 연구가 나노물질의 합성이 아닌 매연생성 연구 중 발생한 부산물들을 분석하면서 시작되었기 때문으로, 짧은 연구 역사에 비해 많은 가능성과 가시적 성과를 보이며 새로운 탄소나노튜브 합성법으로 주목받고 있다. 최근에는 과거의 연구에서 나아가 전기장이나 마이크로중력환경 등 합성을 촉진할 수 있는 특수한 환경에서의 탄소나노튜브 합성연구가 수행되고 있다[4].

국내 연구의 경우, 2002년 이교우 등[8]에 의해 화염합성 연구가 시작되었으며 역확산화염을 이용한 탄소나노튜브 생성에 대한 연구를 수행하였다[8]. 또 다른 동축류 화염을 활용한 국내 연구로는 홍 등에 의해 수행된 양면정체유동버너(double-faced wall stagnation flow burner)를 활용한 연구가 있는데 이들은 연료와 산화제의 구성변화를 통하여 화염형상을 조정하여 온도에 민감하게 반응하는 탄소나노튜브의 합성에 적합하도록 설계하였다.

1.3 탄소나노튜브 생성 메커니즘

탄소(carbon)가 고온의 환경에서 반응하여 와이어 형상의 탄소섬유로 성장하는 것은 1890년대 처음 보고되어 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)과 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 등의 전자현미경이 보급된 1950년대부터 구조를 분석하며 형상적 특징이 밝혀지기 시작했다. 탄소나노튜브의 생성메커니즘에는 여러 이론들이 거론되고 있다.

1994년에 Amelinckx 에 의해 발표된 기관과 금속입자의 상호작용을 바탕으로 한 탄소나노튜브의 성장 메커니즘이 있으며[13], 1996년도에 Dai 등이 발표한 전기아크법을 사용할 경우 촉매금속 입자를 탄소층이 둘러싼 형태인 "Yamulke"로부터 몸체가 성장한다는 메커니즘도 있다[14]. 또한 2002년 Carbon 지를 통하여 Gorbunov의 SLS 모델과[15] Gavilet의 VLS 모델[16]에 대한 논쟁을 통하여 탄소나노튜브의 생성 메커니즘이 많은 발전을 이루어 왔다.

Fig. 1-5 및 Fig. 1-6에 SLS 모델 및 VLS 모델을 나타내었다.

그러나 현재 많은 연구자들이 공통적으로 언급하는 탄소나노물질의 물리적인 생성 메커니즘은 거의 대부분 Baker와 Harris[17]가 1978년에 발표한 탄소섬유의 생성 메커니즘에 근간을 두고 있는데, 탄소나노섬유와 기본적으로 동일한 형태를 나타내고 있다.

이 메커니즘의 첫째 단계는 탄화수소가 금속 표면에서 열분해되어 수소와 탄소로 해리되고 탄소가 금속내로 용해되는 것이다. 두 번째는 금속 내부에서 탄소가 확산되고 섬유의 형태를 만들기 위해 금속 입자 후면에 석출된다. 금속 내에서 탄소의 확산은 온도구배 혹은 탄소농도구배 등에서 기인한다고 한다. 세 번째는 탄소가 금속 입자 후면에서 섬유를 형성하게 되고 마지막으로 금속 표면에 흑연 면(graphite layers)이 형성되어 비활성화 되면서 성장이 멈추게 된다는 것이다. 그 외 화염합성의 경우는 Saito 등이 Carbon지에 발표한 2003년 논문이 참고되고 있다[9]. 화염합성에서의 탄소나노튜브 생성의 메커니즘은 다른 합성법들, 특히 CVD방법과 유사하기 때문에 설명의 내용들이 CVD방법의 합성 메커니즘 설명을 많이 인용하고 있다[10]. 본 연구에서는 Fig. 1-7과 같은

탄소나노튜브 생성 메커니즘을 활용하였다.

Fig. 1-7의 (a)는 연료의 열분해 과정으로, 연료에서 공급된 탄화수소(C_mH_n)가 고온의 환경에서 열분해되어 카본소스(carbon source)가 형성된다.

Fig. (b)는 촉매금속의 용융과정인데 기판위의 촉매가 용융되며 입자 결합이 변화되어 카본소스가 침투할 수 있는 공간이 형성된다.

Fig. (c)는 촉매금속 입자간 결합이 약해지면서 카본소스가 용해되는 과정이다.

Fig. (d)는 촉매금속내의 탄소성분이 탄소전구체가 되어 촉매표면으로 침출되는 과정이다.

침출된 탄소전구체가 확산되면서 탄소나노섬유(carbon nanotube and carbon nanofiber) 또는 탄소나노양파(carbon nano onion, CNO)의 핵이 형성되고 촉매표면에서 침출된 핵이 균일화와 안정화되어 어떠한 방향성도 가지지 않고 흑연층이 성장하거나 핵이 방향성을 가지면서 편방향으로 계속적으로 흑연층이 성장하게 되는 것이다. 전자는 탄소나노양파(CNO)로, 후자는 탄소섬유(CNF and CNT)를 말한다(Fig. 1-7 (e))[4].

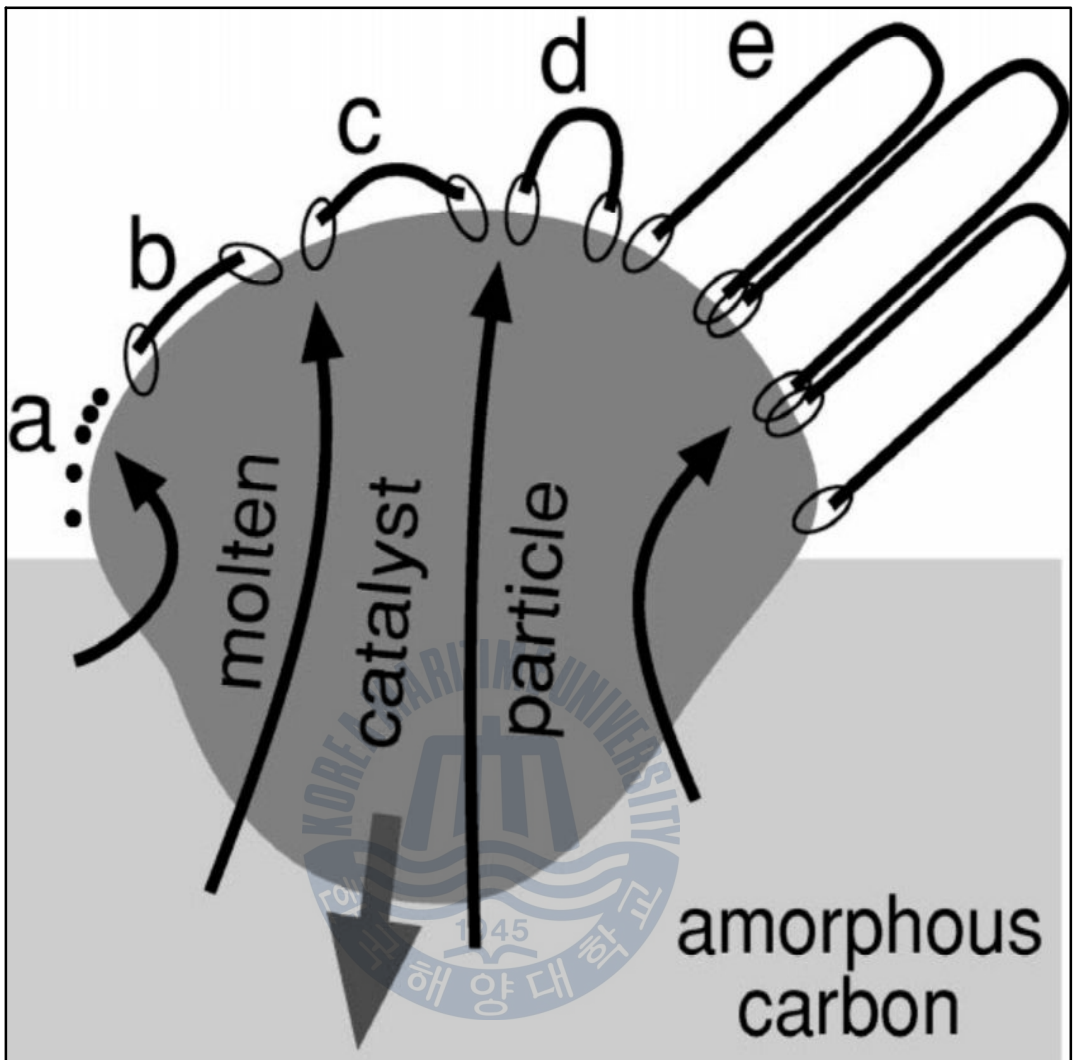


Fig. 1-5 SLS Mechanism of CNT Growth [15]

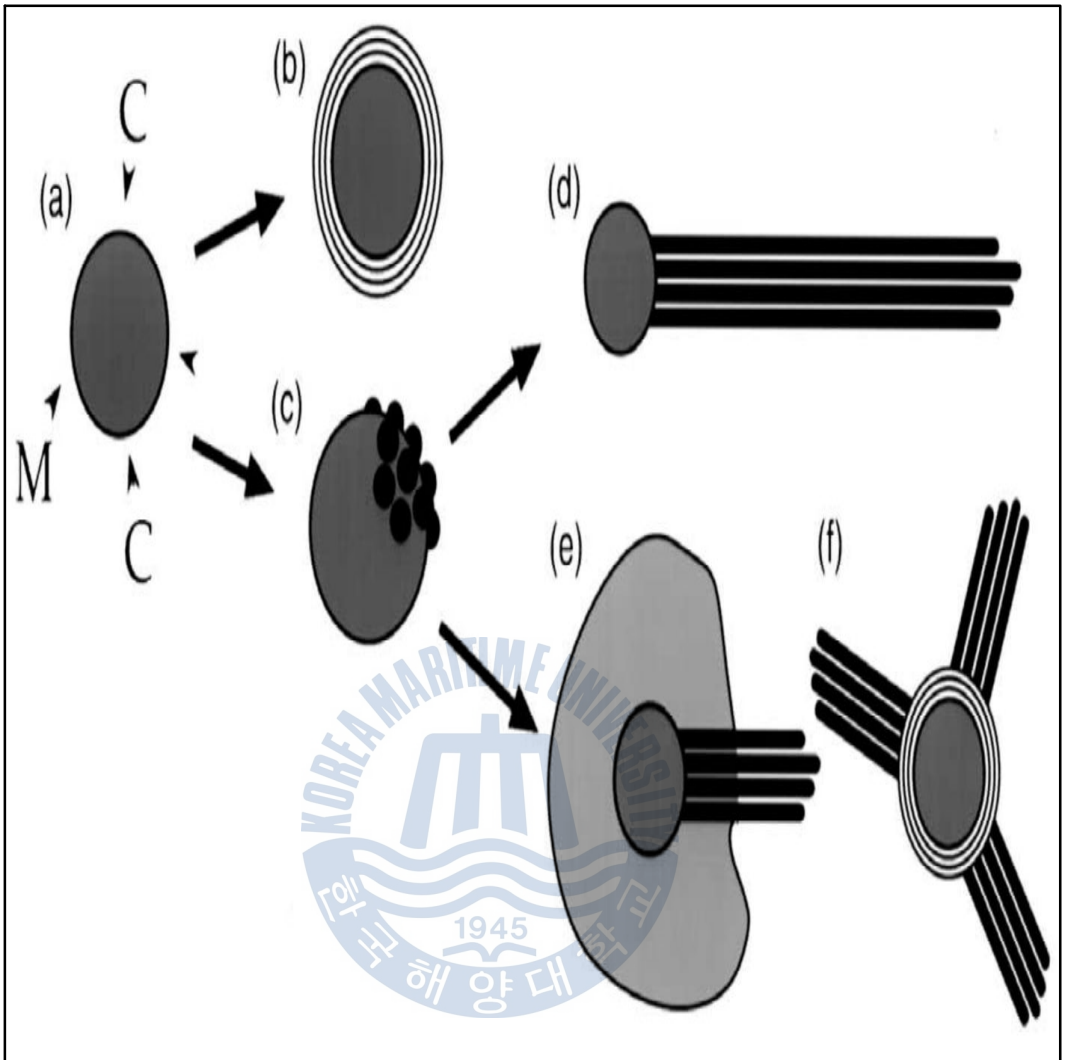


Fig. 1-6 VLS Mechanism of CNT Growth [16]

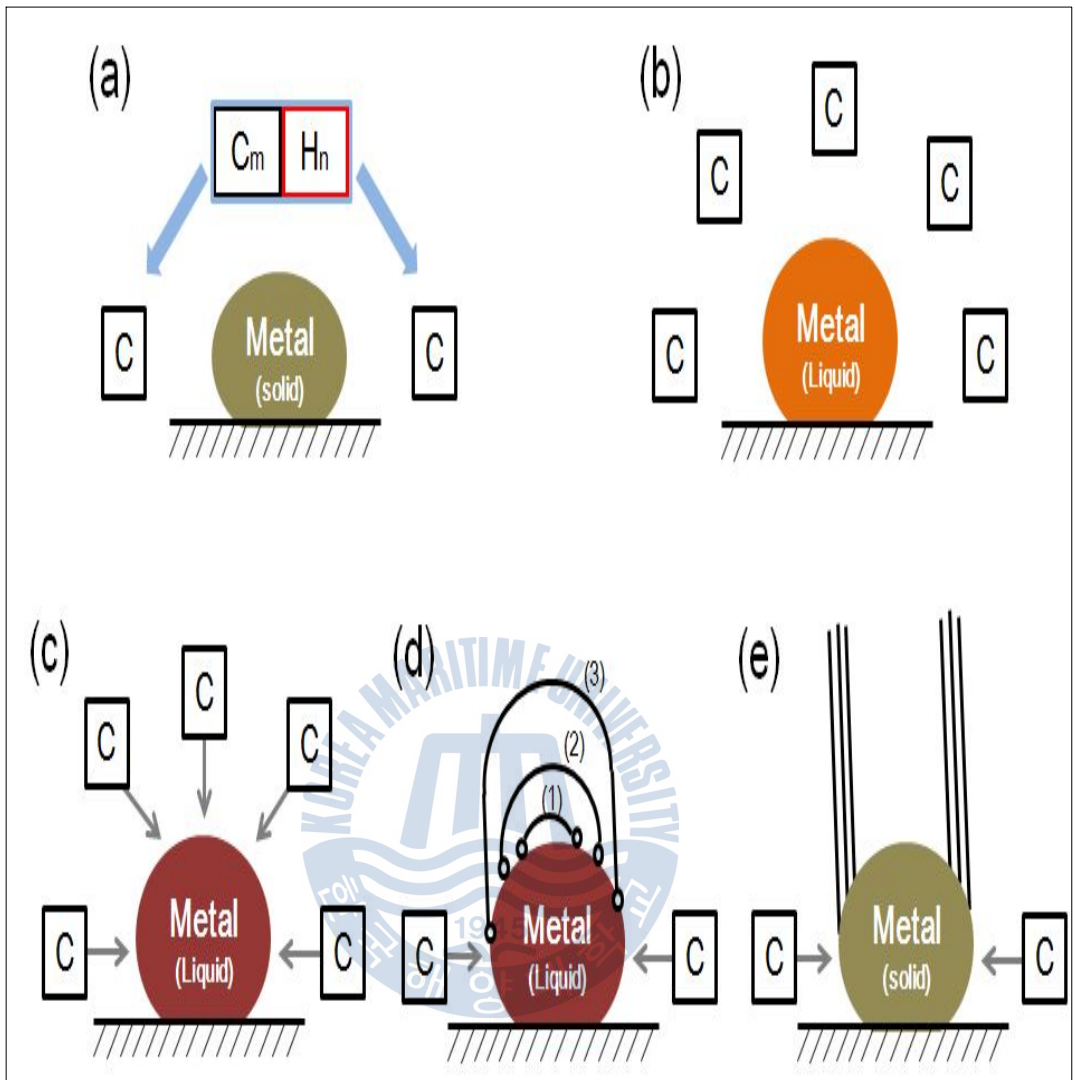


Fig. 1-7 Formation Mechanism of Carbon Nanotube[4]

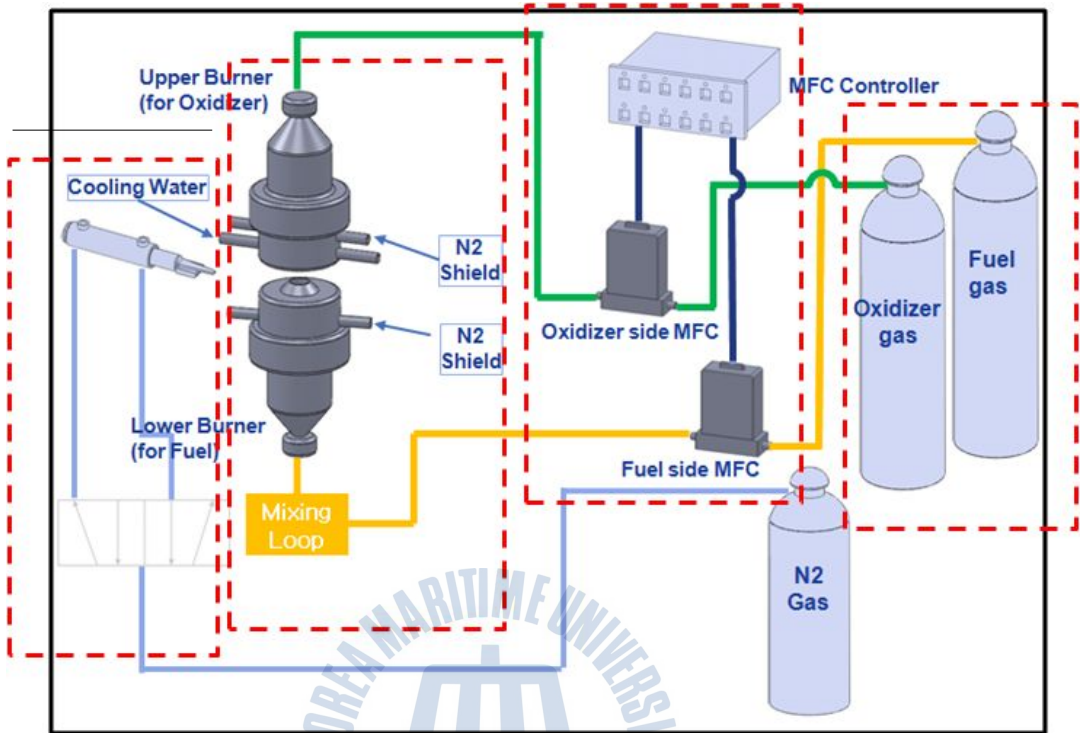
제 2장 실험장치의 구성 및 방법

2.1 실험 장치

본 연구에서 사용된 실험장치의 구성은 Fig. 2-1(a)에 나타냈다. 실험장치는 화염 형성을 위한 대향류버너와 가스량 조절을 위한 유량계와 가스공급 및 CNT 채취를 위한 채취 장치 부분으로 구성되어 있다. 먼저 화염 형성을 위한 대향류버너는 상부 버너와 하부 버너로 구분되어 있다. 상부버너에서는 산화제 (N_2 70%, O_2 30%)가 공급되고 하부버너에서는 연료가스의 희석제(Ar or N_2)가 혼합되어 공급된다. 각 노즐의 주위로는 대기 산화제를 차단하기 위해 질소 쉴드(nitrogen shield)가 분사되고, 상부 버너는 냉각수가 노즐 주위로 순환하도록 구성하였다.

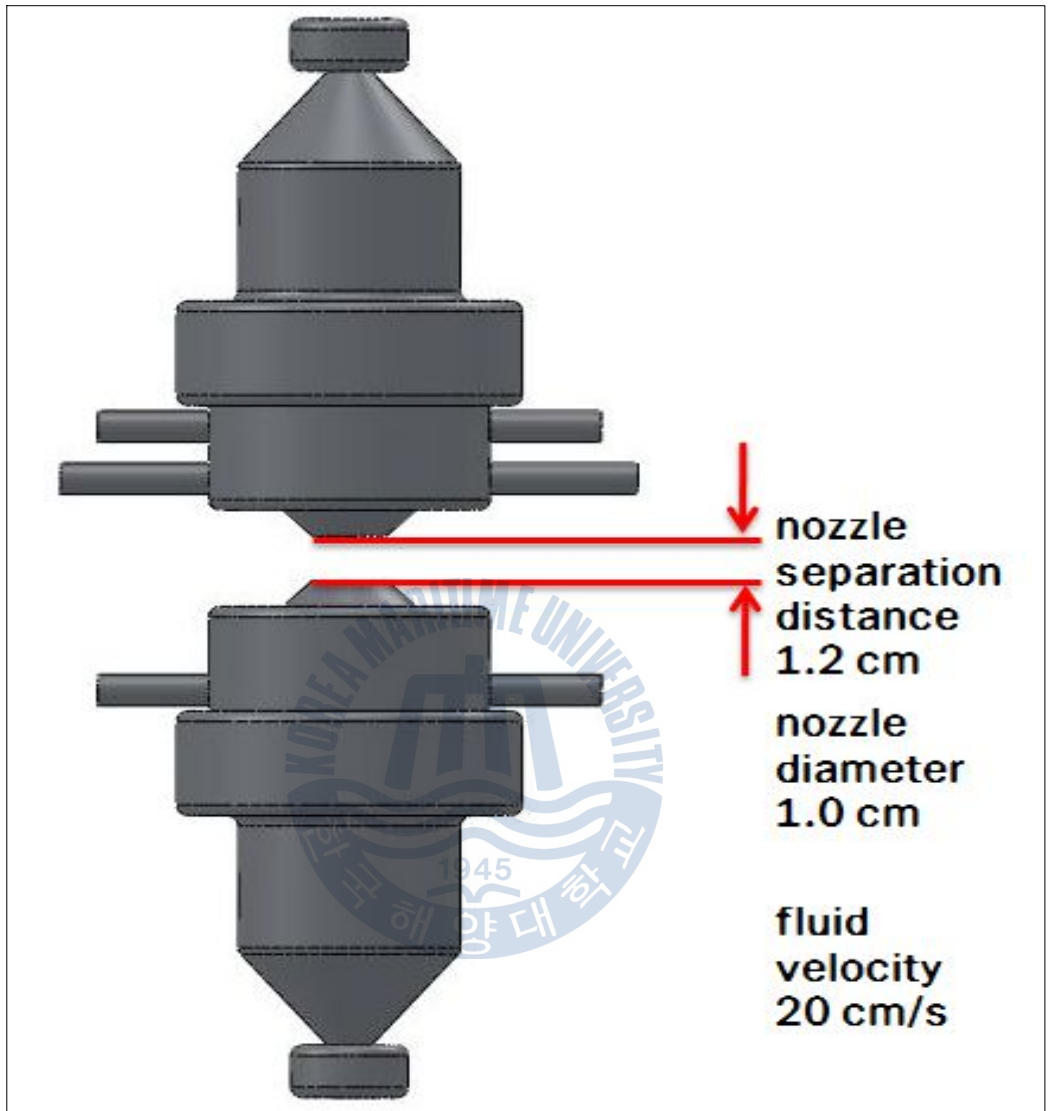
Fig. 2-1(c)는 실험에 사용된 대향류 버너의 실제사진으로 상·하부 버너의 노즐 내경은 10 mm로 연료와 산화제가 20 cm/s의 속도로 균일하게 분사되며, 노즐의 외경은 12 mm로 내경과 외경 사이로 질소쉴드(N_2 shield)가 분사된다 (Fig. 2-1(b)). 노즐간의 간격은 12 mm로 이 사이에서 시료채취 및 열전대 측정 등의 활동이 가능하다. 연료와 산화제 및 질소쉴드의 유량조정은 별도의 보정을 거친 MFC(mass flow controllers, MKS Co.,)를 통해 이루어졌다.

샘플링에 사용되는 에어실린더는 화염내 샘플링 위치의 변화를 위하여 X-Z 스테이지 위에 설치하여 사용하였으며 촉매로는 페로센(ferrocene)을, 그리고 합성물의 증착을 위한 기판으로는 구리재질의 TEM grid를 사용하였다.



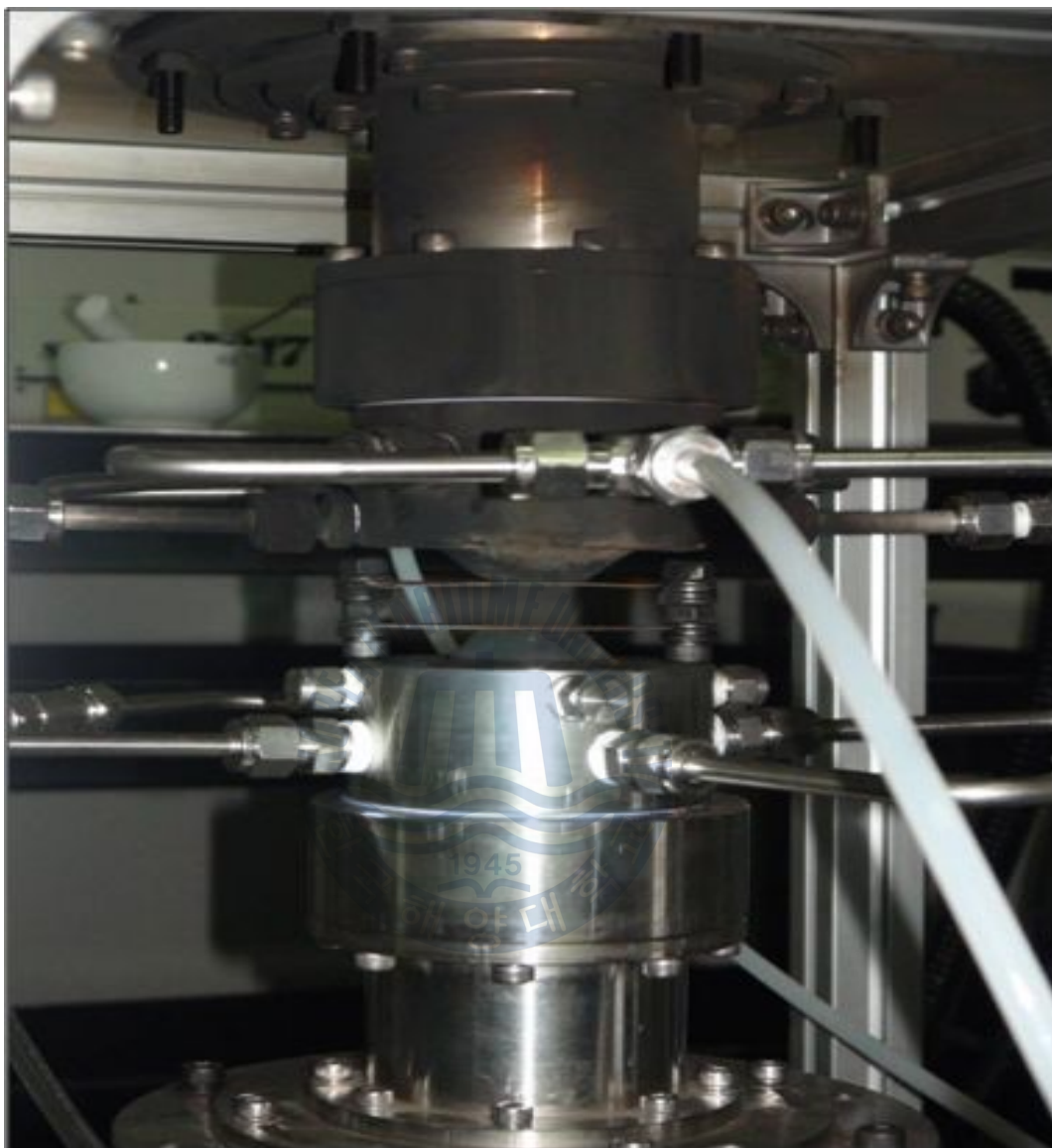
(a) Experimental setup for Flame Synthesis

Fig. 2-1 Experimental Setup



(b) Schematic of Counterflow Burner

Fig. 2-1 Experimental Setup



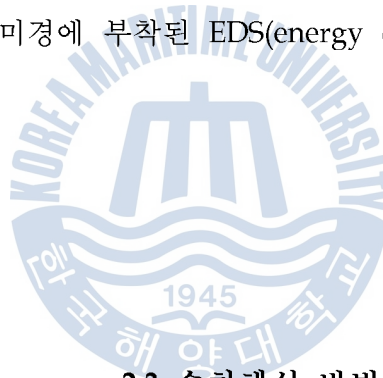
(c) Picture of Counterflow burner

Fig. 2-1 Experimental Setup

2.2 분석장비

본 연구에서는 TEM 그리드에 채취된 탄소나노튜브 및 나노물질들의 구조 및 형상 특성을 파악하기 위하여 전자현미경을 활용하였다. CNT의 형성 여부 및 전체적인 구조를 파악하기 위해서는 50,000배 이하 촬영이 가능한 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 사용하였다.

또한 나노물질의 보다 상세한 구조를 파악하기 위해서는 100,000배 이상의 확대가 가능하고 내부구조의 확인도 가능한 고해상 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscope, TEM)을 사용하였다. 나노물질의 성분분석에는 전자현미경에 부착된 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석을 활용하였다.



2.3 수치해석 방법

GRI-Mech 3.0 [11]을 기반으로 한 CHEMKIN OPPDIF 프로그램을 활용하여 버너의 축방향을 기준으로 생성되는 각종 화학종의 몰분율과 단열환경에서 계산되는 이론적인 화염온도를 참고하여 설정하였다.

각각의 실험 방법에 대한 수치 해석 결과는 각 실험 유형별로 별도로 설명하였다.

제 3장 실험결과 및 고찰

3.1 메탄/수소/질소 대항류 확산화염에서의 CNT 합성

메탄(CH_4)을 주 연료로 하고 수소(H_2)를 4%, 6%, 10%까지 첨가하여 CNT 합성의 특성을 알아보기 위하여 수치해석 및 실험을 수행하였다.

3.1.1 수치해석 결과

일반적인 탄소나노튜브 합성에는 메탄(CH_4)을 연료로 하여 C2화합종을 포함하는 연료를 첨가하는 게 일반적이거나 본 연구에서는 수소농도의 변화를 통해 카본소스의 변화없이 순수하게 온도만의 변화를 활용하여 합성온도와 합성물의 형상의 상관관계를 확인해 보고자 하였다.

본 연구에서 페로센 촉매내의 철(Fe)이 촉매금속의 역할을 하므로 합성의 온도를 니켈(Ni)을 촉매로 실험한 다른 연구들보다 높은 약 1400 K이상으로 가정하였다(Table. 3-1). 실험전에 수행한 시뮬레이션으로는 GRI-Mech 3.0[11]을 기반으로 한 CHEMKIN OPPDIF 프로그램을 활용하여 이론적인 화염온도를 확인하였다. 각 연료의 비율에 따른 화염의 실제온도는 R-Type 열전대(thermocouple)를 통한 실측으로 확인하였다.

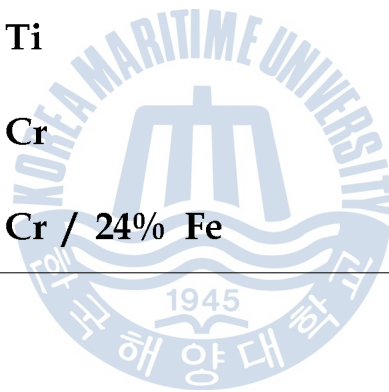
샘플링 위치는 위에서 언급한 바와 같이 촉매가 철(Fe)이기에 다른 화염합성 실험보다 높은 약 1400 K의 온도를 가지는 위치로 Fig. 3-1의 (B)로 하였다. (B)점과 비교할 수 있는 다른 샘플링 위치로는 니켈(Ni)을 촉매금속으로 사용하

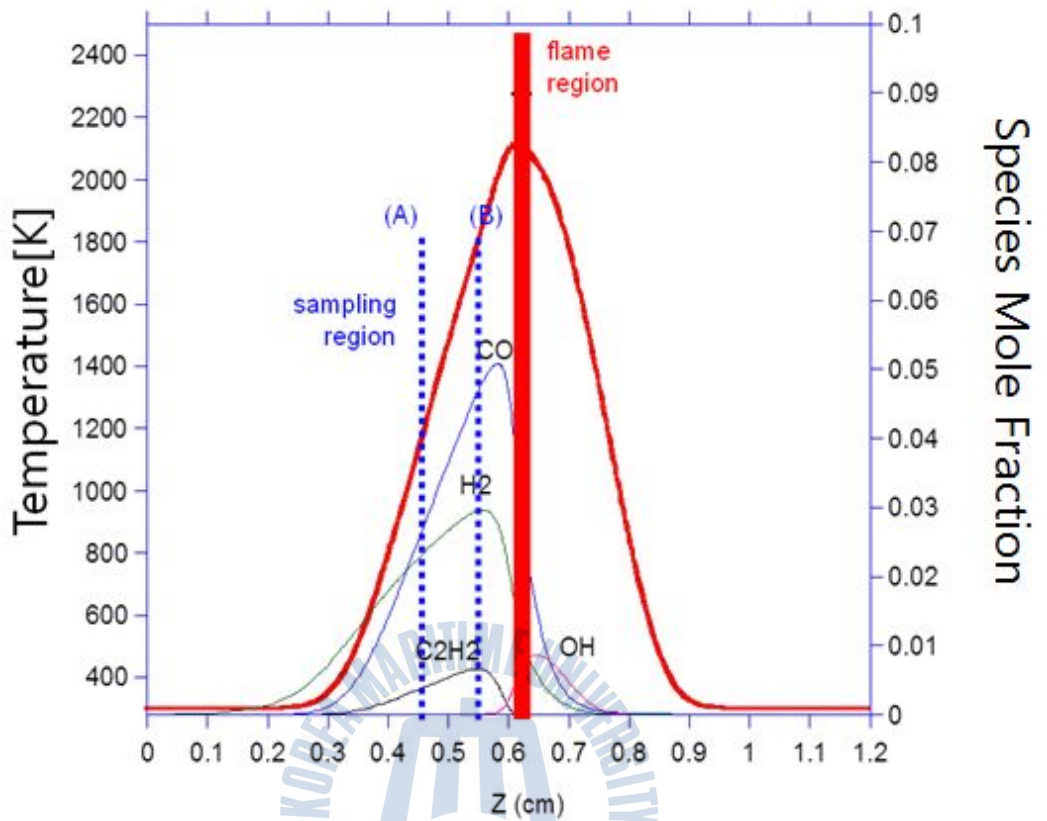
였을 때 나타난 1200 K 부근에서도 합성이 가능할 수 있다고 생각하여 Fig. 3-1에서 (A)를 대상으로 하였다.



Table. 3-1 Melting point according to various catalyst

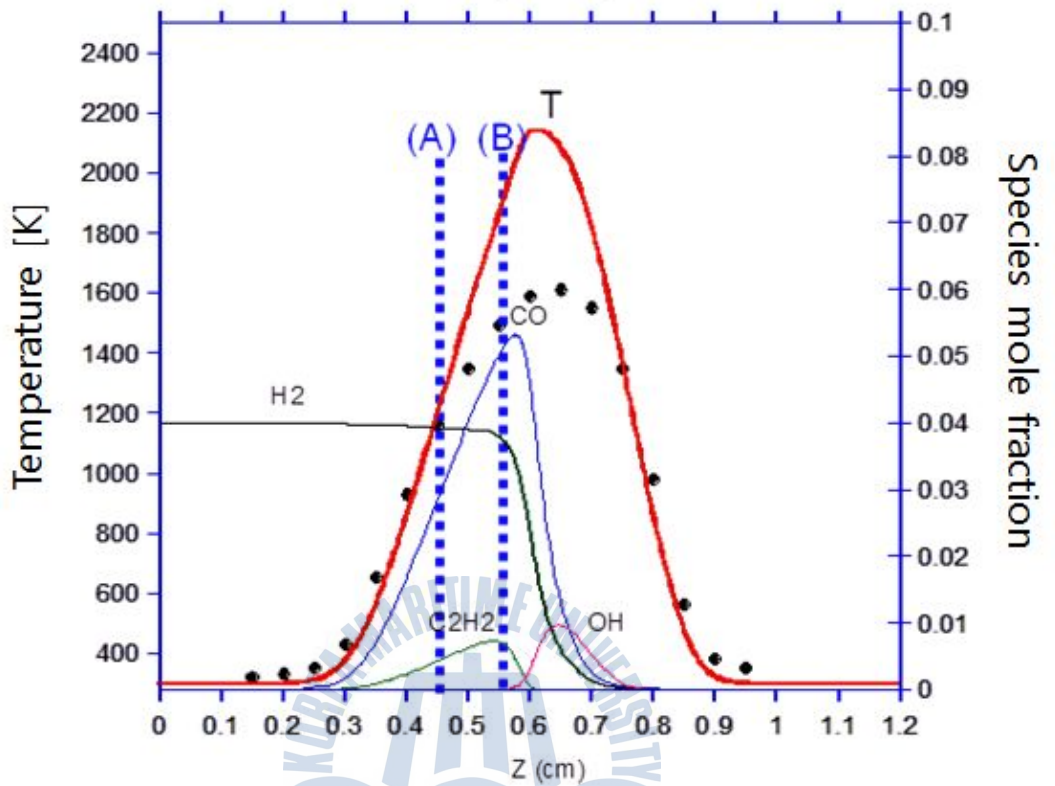
Chemical composition	Melting point (K)
99.5% Fe	1808
83% Fe / 17% Cr	1763
45% Ni / 55% Cu	1493
56% Ni / 44% Ti	1583
80% Ni / 20% Cr	1673
60% Ni / 16% Cr / 24% Fe	1623





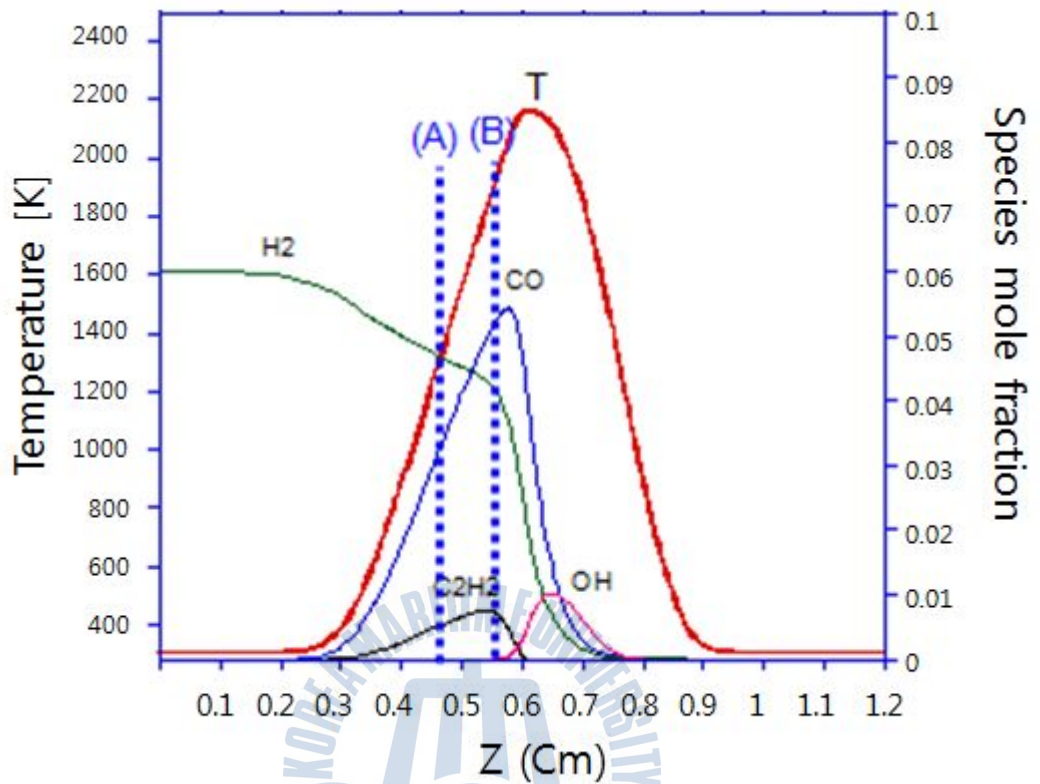
(a) Flame #1. simulation (CH_4 :35%, N_2 : 65%)

Fig. 3-1 Simulation result according to Hydrogen mixing ratio



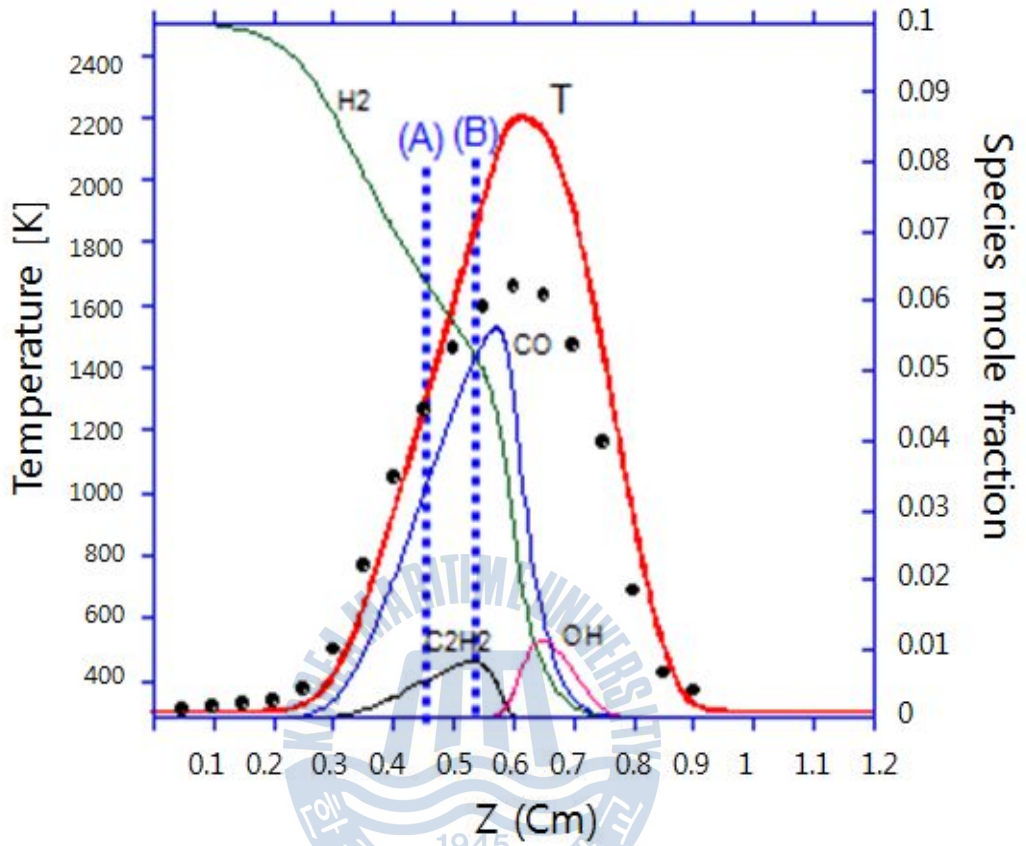
(b) Flame #2 simulation (CH_4 :35%, H_2 : 4%, N_2 : 61%)

Fig. 3-1 Simulation result according to Hydrogen mixing ratio



(c) Flame #3 simulation (CH_4 : 35%, H_2 : 6%, N_2 : 59%)

Fig. 3-1 Simulation result according to Hydrogen mixing ratio



(d) Flame #3 simulation (CH_4 : 35%, H_2 : 10%, N_2 : 55%)

Fig. 3-1 Simulation result according to Hydrogen mixing ratio

3.1.2 수소를 첨가한 화염합성 결과

본 연구에서 메탄은 체적유량을 기준으로 하여 35%로 고정하고 수소의 비율을 0%에서 2%씩 증가하여 최대 10%로 하여 실험을 수행하였다. 희석제로 사용된 질소의 비율은 수소비율에 반비례하여 65-55%로 감소하였다.

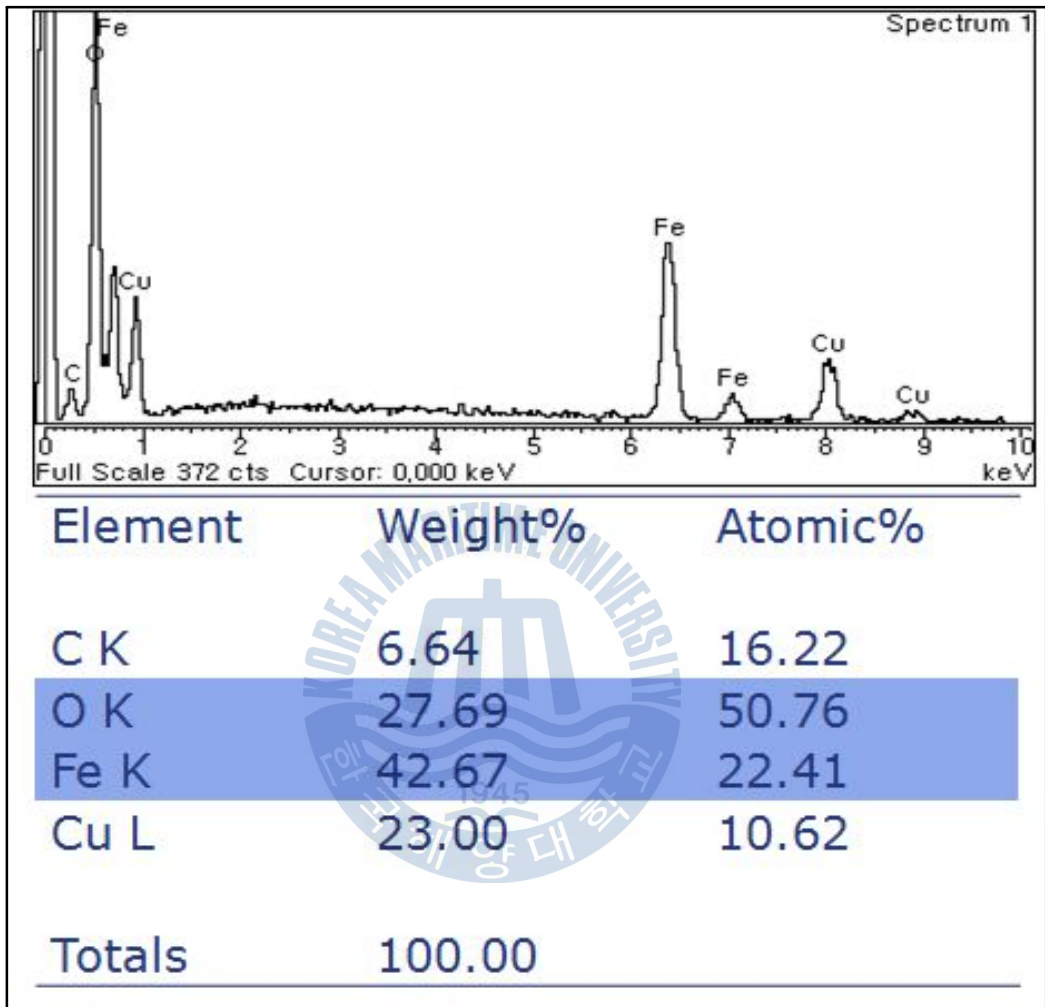
Fig. 3-2는 연료측 버너로부터 5.5mm 위치에서 채취한 합성물질을 SEM(scanning electron microscope)를 통해 촬영한 사진이다. Fig. 3-2(a)는 수소를 4% 첨가할 때 나타난 합성물의 사진으로 와이어 형상의 합성물이 드물게 보이기는 하나 전체적으로 입자(particle)로 존재한다. 이 입자들을 EDS(energy dispersive spectroscopy)로 분석한 결과 대부분이 산화철(FeO)로 밝혀졌다 (Table. 3-2).

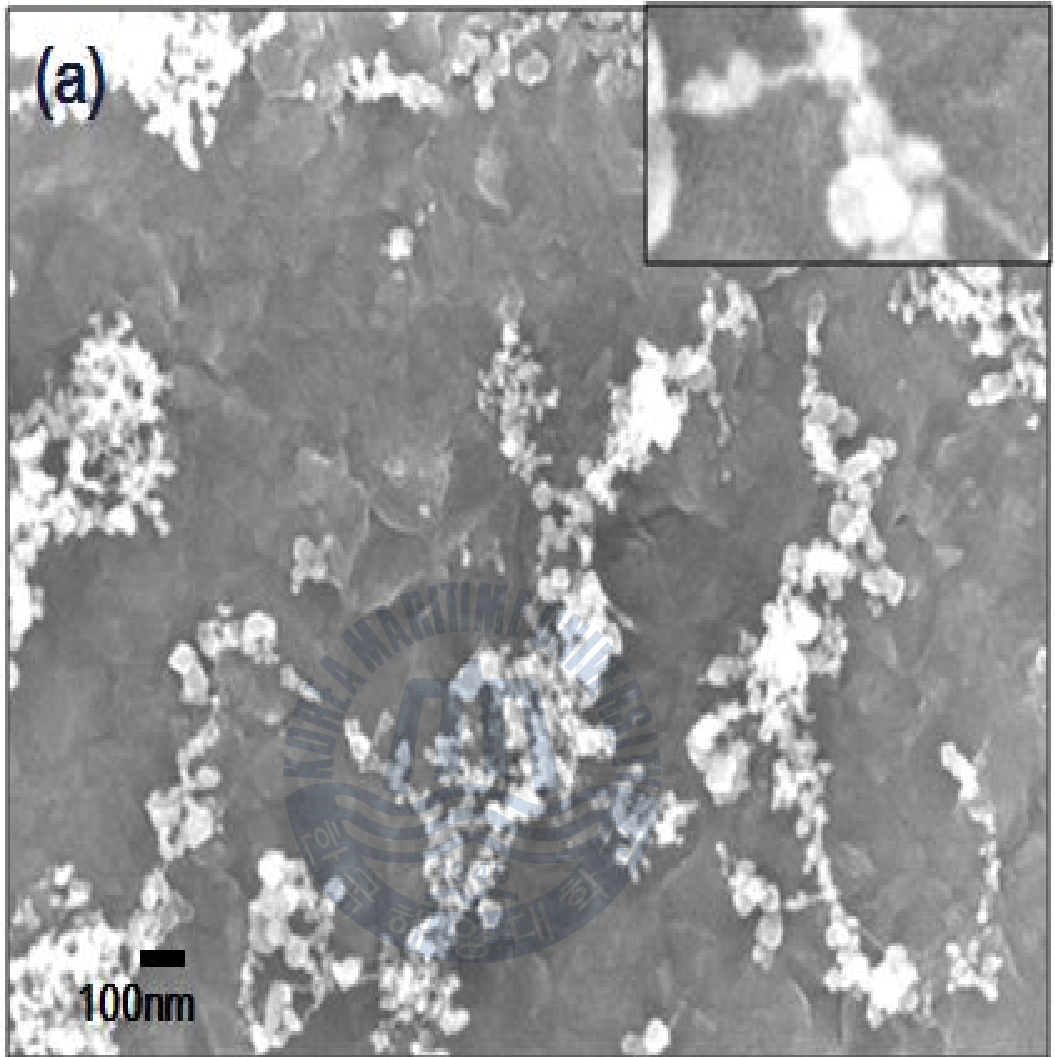
수소 비율을 8%로 증가시킨 경우에 Fig. 3-2(b)에서처럼 확연하게 합성의 형태가 달라짐을 볼 수 있다. 입자와 입자들 사이로 와이어 형상의 합성물들이 보다 많이, 그리고 더 길게 형성되었다. 이러한 형태는 Fig. 3-2 (c)에 나타난 바와 같이 수소비율을 10%로 증가하였을 때 더욱 뚜렷하게 나타났다.

합성된 와이어 형상물을 TEM을 통하여 10만배 이상의 고배율로 확대하여 관찰하였다. Fig. 3-3(a)는 본 실험에서 합성한 탄소나노튜브인데, 합성물은 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)로 분류된다.

Fig. 3-3 (b)와 (c)는 본 실험에서 합성한 탄소나노섬유의 사진으로, 탄소나노섬유는 와이어 형상이며 끝부분에 검은색의 촉매금속이 위치하는 등 외형적으로는 탄소나노튜브의 모습과 흡사하나 흑연층의 모습에서 탄소나노튜브는 내부가 비어있는 반면, 탄소나노섬유는 와이어의 내부가 탄소로 차 있는 구조를 하고 있다.

Table. 3-2 EDS Analysis of particle formatted from synthesis

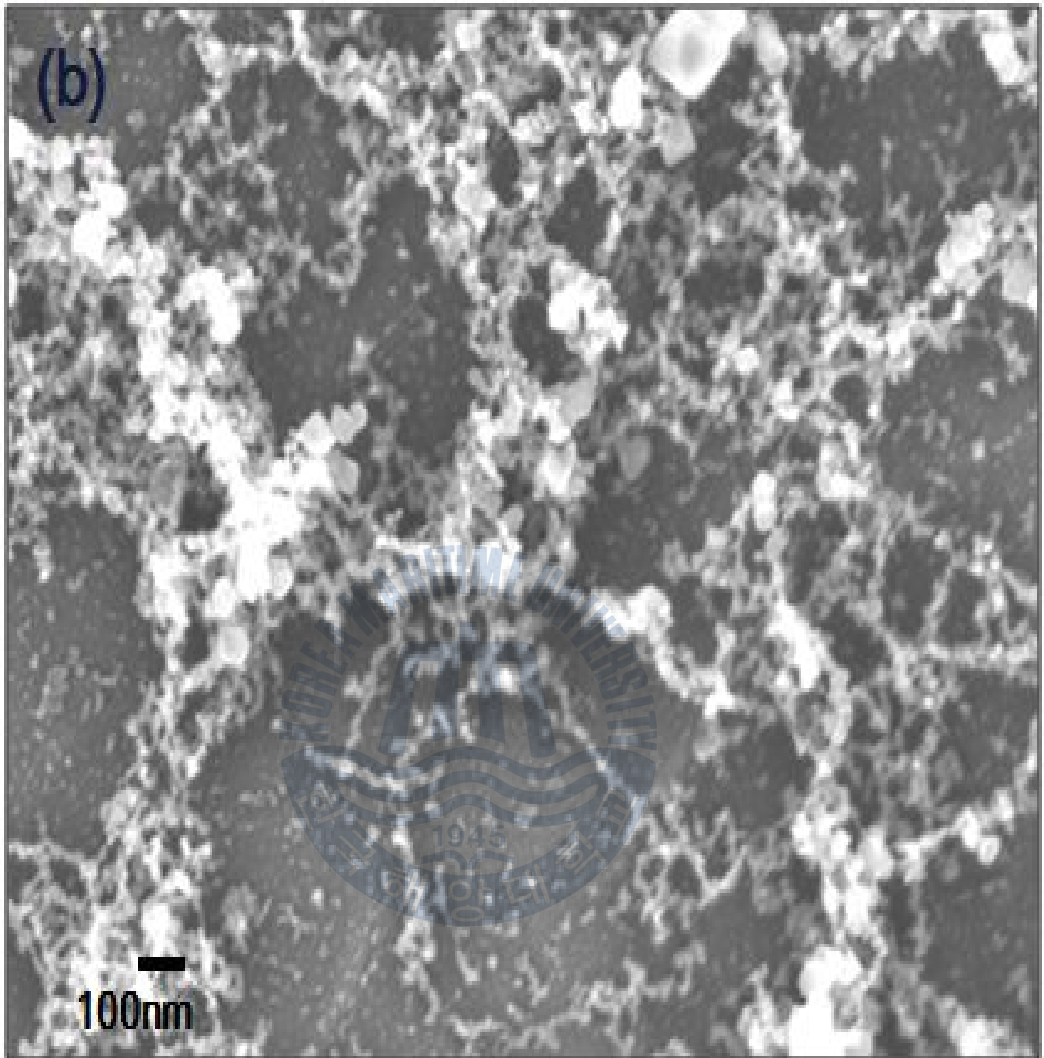




(a) hydrogen 4%

Fig. 3-2 SEM images of Flame Synthesis added Hydrogen to Fuel

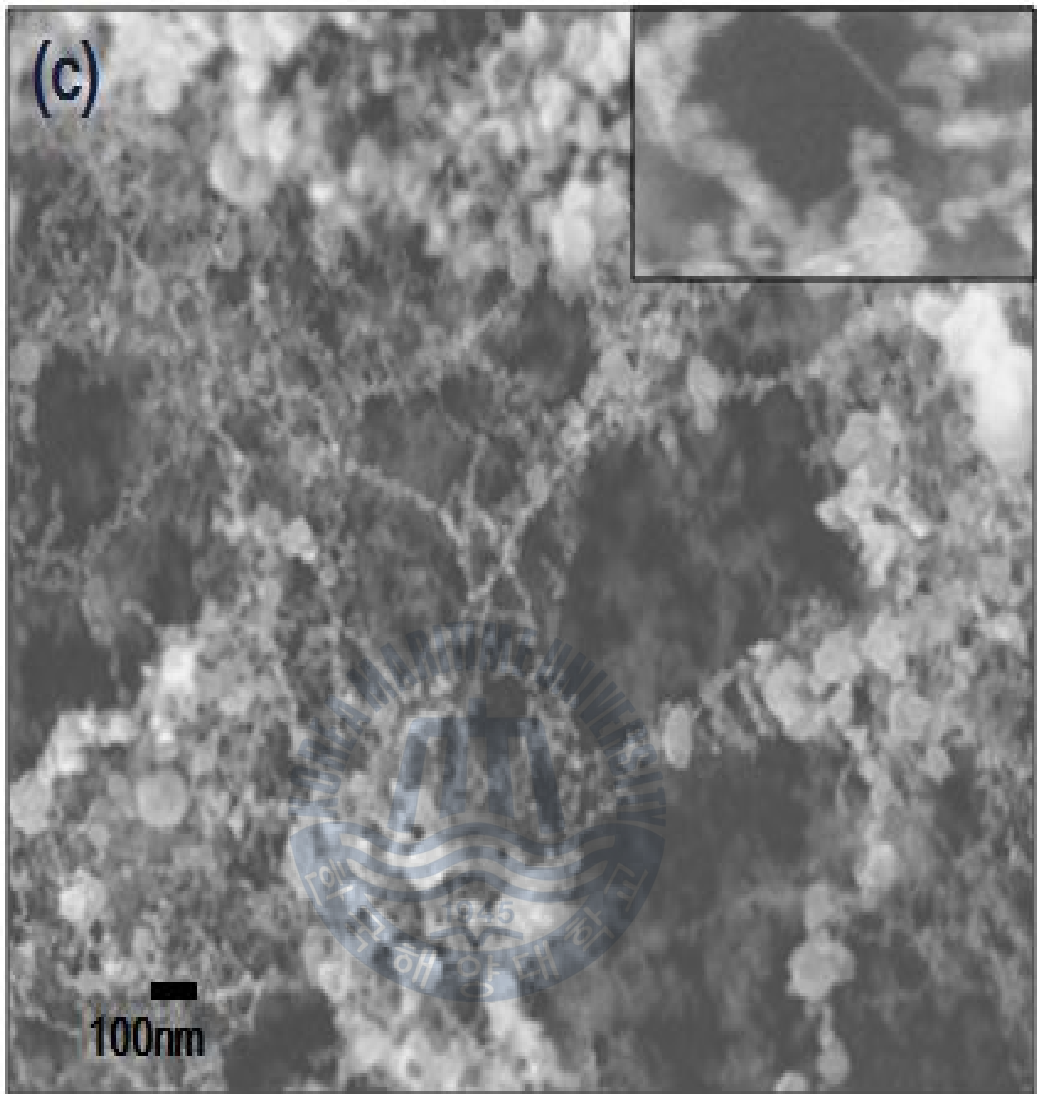
(Sampling Position : 5.5 mm)



(b) hydrogen 8%

Fig. 3-2 SEM images of Flame Synthesis added Hydrogen to Fuel

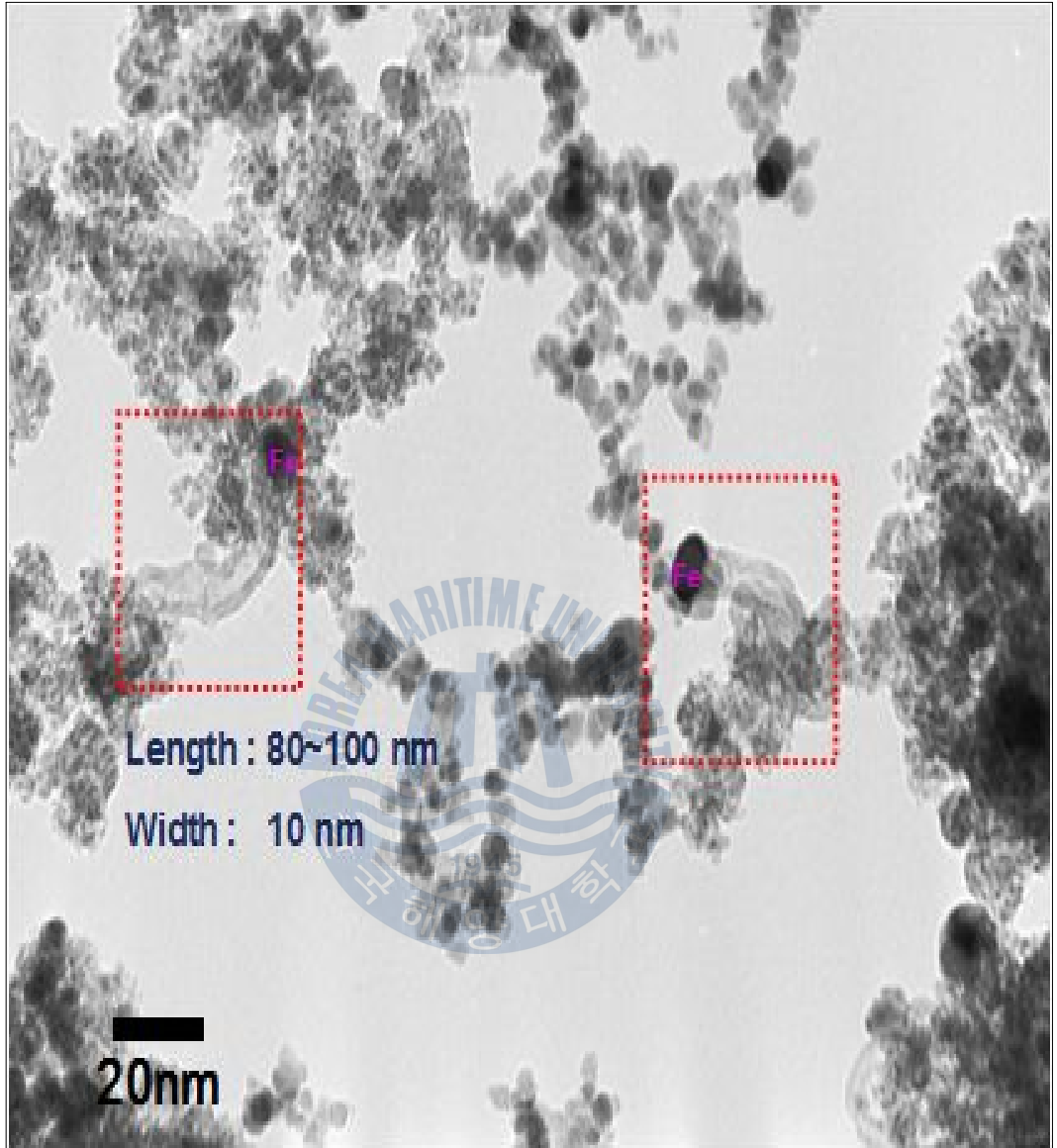
(Sampling Position : 5.5 mm)



(c) hydrogen 10%

Fig. 3-2 SEM images of Flame Synthesis added Hydrogen to Fuel

(Sampling Position : 5.5 mm)



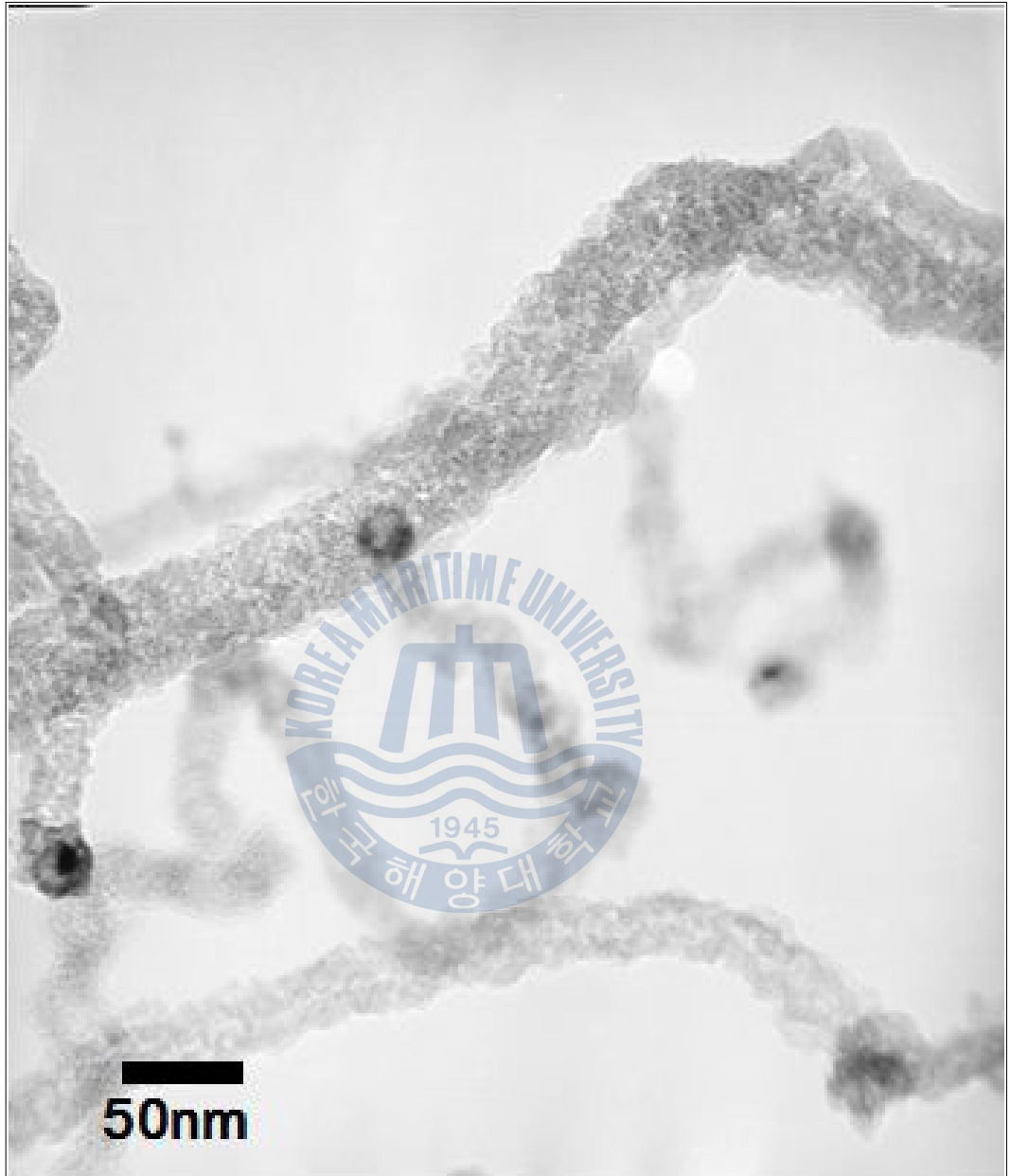
(a) Carbon Nanotubes

Fig. 3-3 Synthesis Materials added Hydrogen



(b) Carbon Nanofibers ($\times 200K$)

Fig. 3-3 Synthesis Materials added Hydrogen



(c) Carbon Nanofibers ($\times 200K$)

Fig. 3-3 Synthesis Materials added Hydrogen

3.1.3 수소를 첨가한 탄소나노튜브 합성에 관한 고찰

실험을 통하여 발견한 두 합성물(CNTs, CNFs)의 생성 메커니즘은 동일하나 성장속도에 의하여 흑연층의 구조에서 차이를 보이는데, 수소를 첨가하여 합성한 본 실험에서는 주로 탄소나노섬유(CNF)가 발견되었다. 이를 통하여 본 연구의 샘플링위치에서는 합성에 사용되는 철(Fe) 촉매의 활성화에 적합한 온도까지 상승하지 못함을 보여준다. 본 연구에서는 기판을 구리재질인 TEM grid를 사용하였기 때문에 구리의 용점 이상으로 가열할 수 없는 어려움이 존재하였다. 따라서 향후의 실험에는 용점이 높으면서 매우 작은 다공성을 가진 다른 기판을 사용하여 보다 높은 온도에서 철 촉매를 통해 탄소나노튜브를 높은 수율로 얻을 수 있도록 합성을 할 필요가 있겠다.

수소의 첨가를 통한 탄소나노튜브의 합성에서 주목할 점은 카본소스의 증가없이 오직 합성온도의 상승만으로 합성의 활성도가 상당히 변화됨을 확인할 수 있었다. 탄소나노튜브의 생성 메커니즘을 고려하였을 때, 10%의 수소첨가를 통하여 약 150 K의 온도가 상승하였고, 이와같은 온도상승은 금속촉매인 철의 용점에 근접하게 되어 합성이 촉진되었음을 예측할 수 있었다.

3.2 메탄/수소/아르곤 대향류 화염에서의 CNT 합성

수소를 첨가한 대향류 화염에 추가하여 질소 대신 Ar을 희석제로 첨가하였을 경우 나타나는 합성의 형상을 고찰하였다. Ar은 질소와 마찬가지로 반응성이 거의 없는 비활성기체이기에 때문에 다른 탄소나노튜브 합성법들에서도 이러한 아르곤의 반응에 둔감한 성질을 활용하여 합성물을 고온의 환경에서 보호할 수 있는 운송가스로 사용한다.

3.2.1 수치해석 결과

아르곤은 다른 탄소나노튜브 합성에서 일반적으로 활용하는 물질로 반응성이 거의 없기 때문에 고온의 환경에서 합성물의 운송에 매우 적합하다. 이런 아르곤의 비활성적 특성을 통하여 불필요한 합성이 감소할 것이라 예상하며 다른 탄소나노튜브 합성법에서 Ar을 운송가스로 활용하는 특징이 화염합성에서는 어떻게 적용될 수 있을 것인가를 실험적으로 확인해보고자 하였다.

Fig. 3-4는 N_2 와 Ar을 희석제로 사용했을 때의 시뮬레이션 결과를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 질소의 경우와 같은 비율에서 Ar을 희석제로 사용했을 때의 화염온도가 100 K 가량 상승함을 알 수 있다.

Fig. 3-4를 통해 알 수 있듯이 희석제의 변화로 인하여 온도가 변하였을 뿐만 아니라 화염의 형성위치가 질소의 경우와 비교하여 연료측 노즐로 약 0.5 mm 가량 이동하였음을 확인할 수 있었다. 또한 CO의 몰분율도 최고점에서 1%이상 증가하였다. 이러한 변화들은 Ar의 열용량이 질소보다 작기 때문에 화염온도가 상승하였고 온도의 상승이 더 많은 CO가스가 생성되도록 하였음을 유추할 수 있었다.

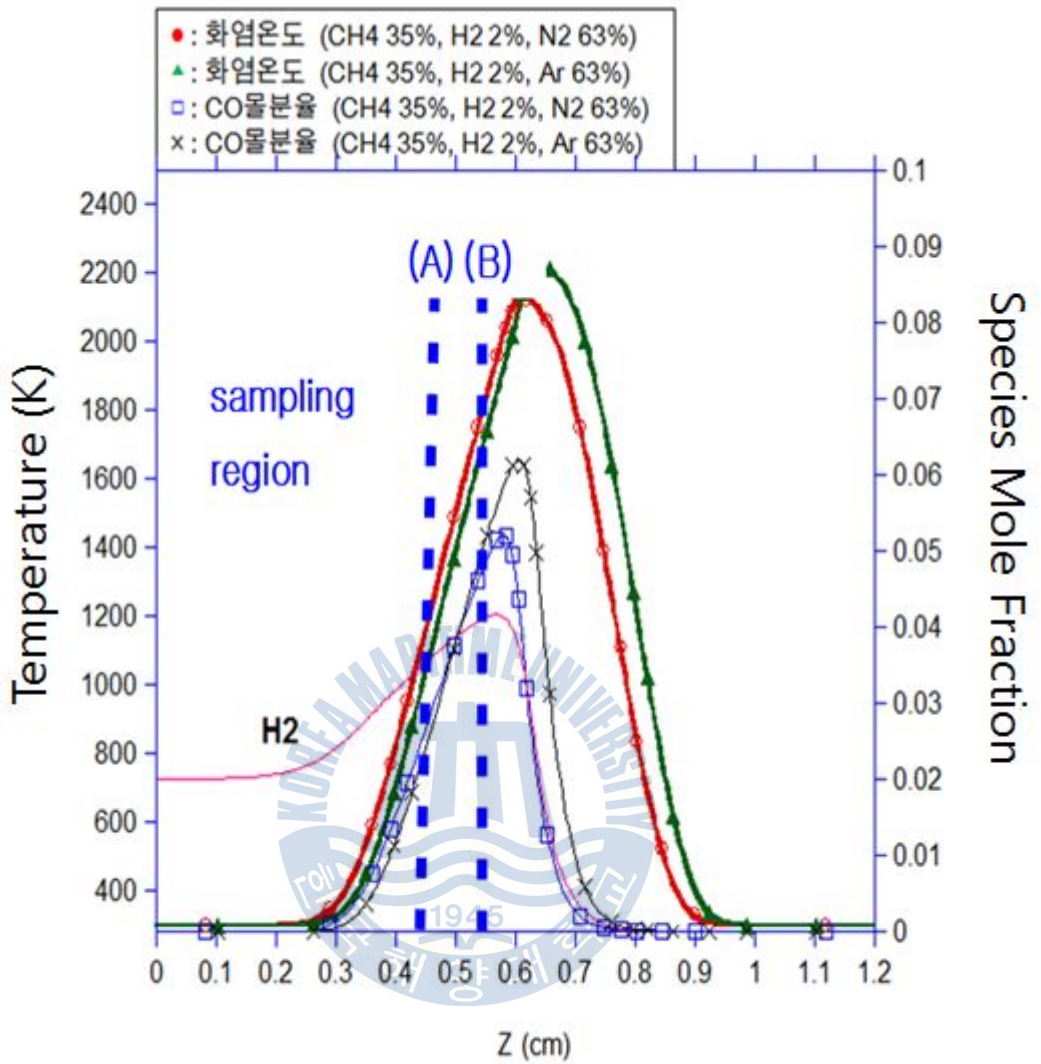


Fig. 3-4 Comparison Simulation Graph due to changing of a diluent.

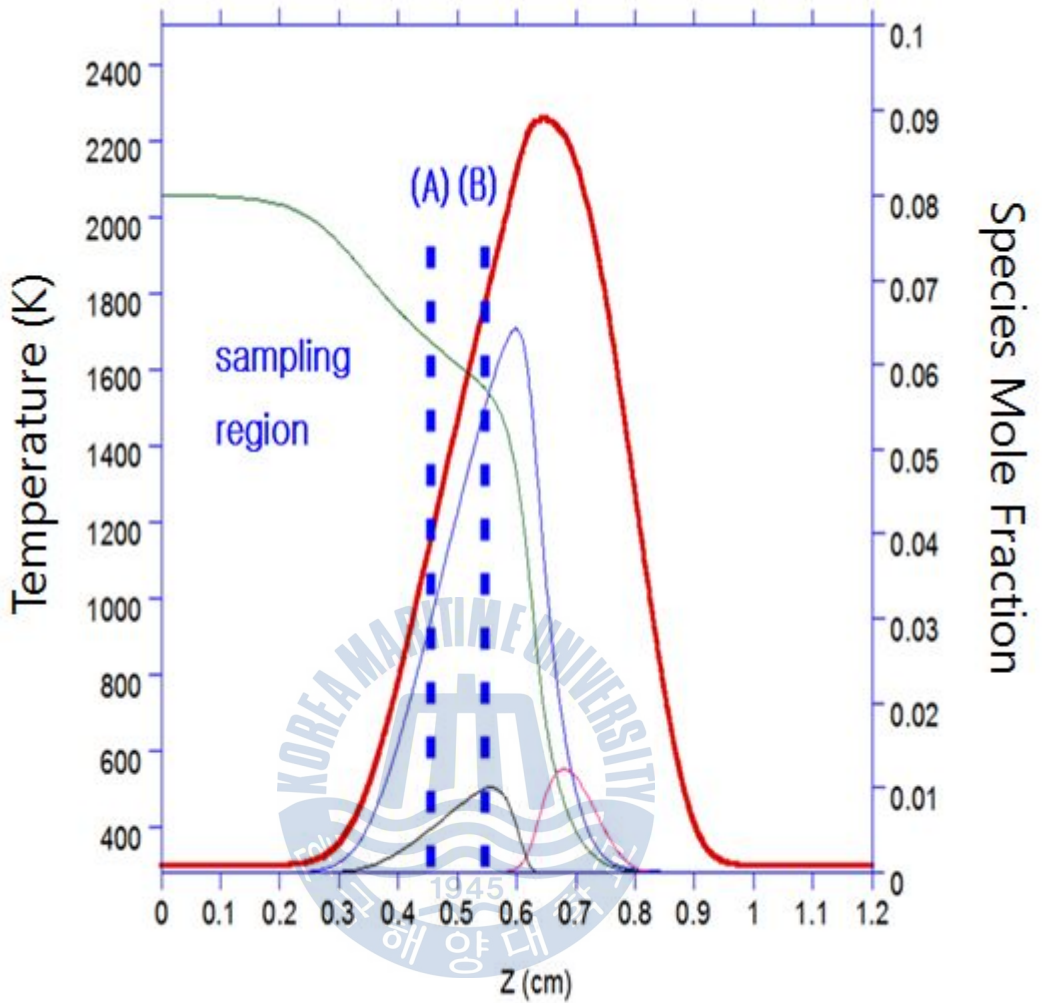
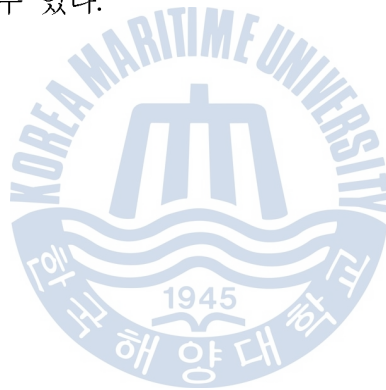


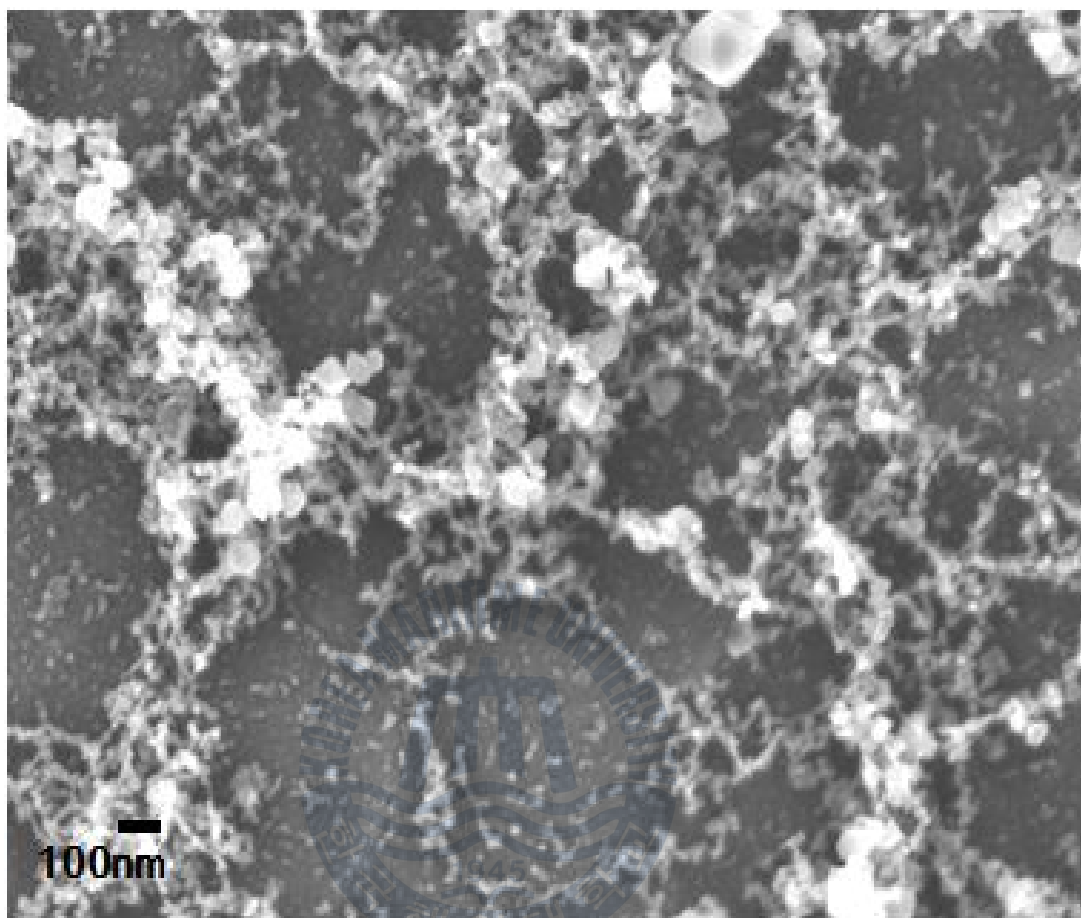
Fig. 3-4 Comparison Simulation Graph due to changing of a dilution.

3.2.2 Ar을 첨가한 화염합성 실험 결과

Fig. 3-5는 메탄비율을 35%, 수소 8% 하였을 경우로서, (a),(b)는 희석제로 질소를 사용한 합성물의 SEM 사진이고, (c),(d),(e),(f)는 희석제로 Ar을 첨가한 것이다. (a),(b)와 (e),(f)는 모두 5만배로 확대한 사진으로 희석제의 종류에 따른 합성형상을 잘 보여주고 있다.

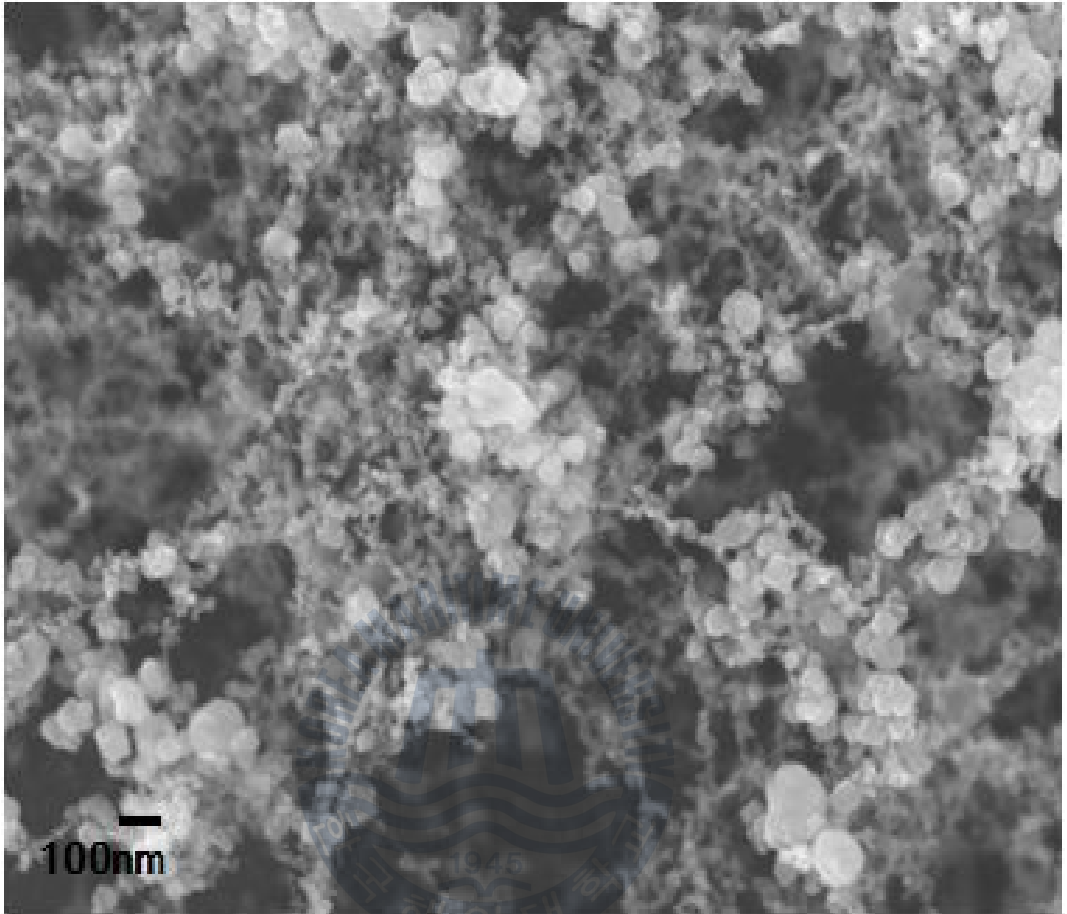
두 사진을 비교하면, 질소를 첨가한 (a)와 (b)는 와이어 형상의 합성물이 두께 10 nm이하로 가늘게 보이는 하나 입자들이 많이 분포한 모습을 보인다. 반면 Ar을 첨가한 (e)와 (f)는 와이어 형상의 합성물이 보다 뚜렷하게 나타나 있다. 또한 질소의 경우, 입자가 큰 촉매금속의 경우에는 합성의 형태를 보이지 않으나, 아르곤 첨가 시 금속촉매의 입자크기가 100 nm에 이르기까지 다량의 합성이 발생함을 알 수 있다.





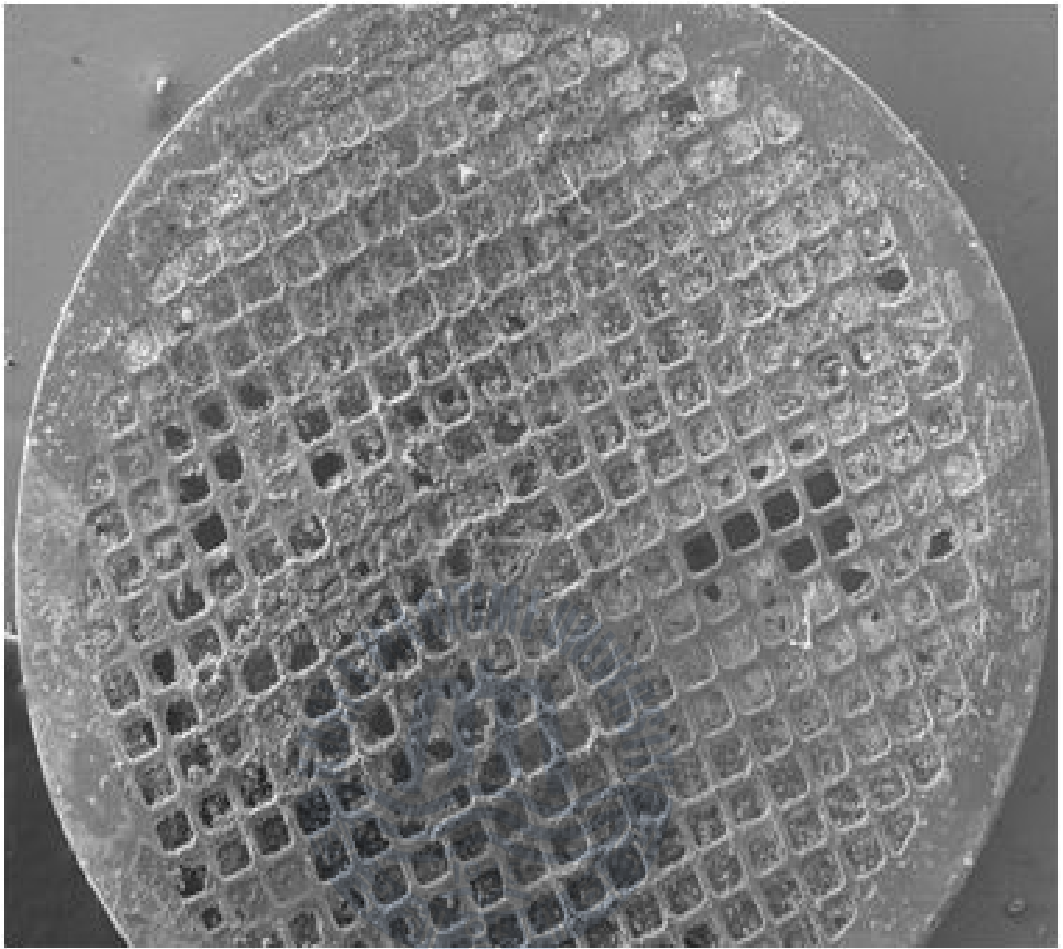
(a) CH_4 : 35% H_2 : 8% N_2 : 57% (X 50,000)

Fig. 3-5 SEM Picture of Synthesis materials due to changing of a dilution.



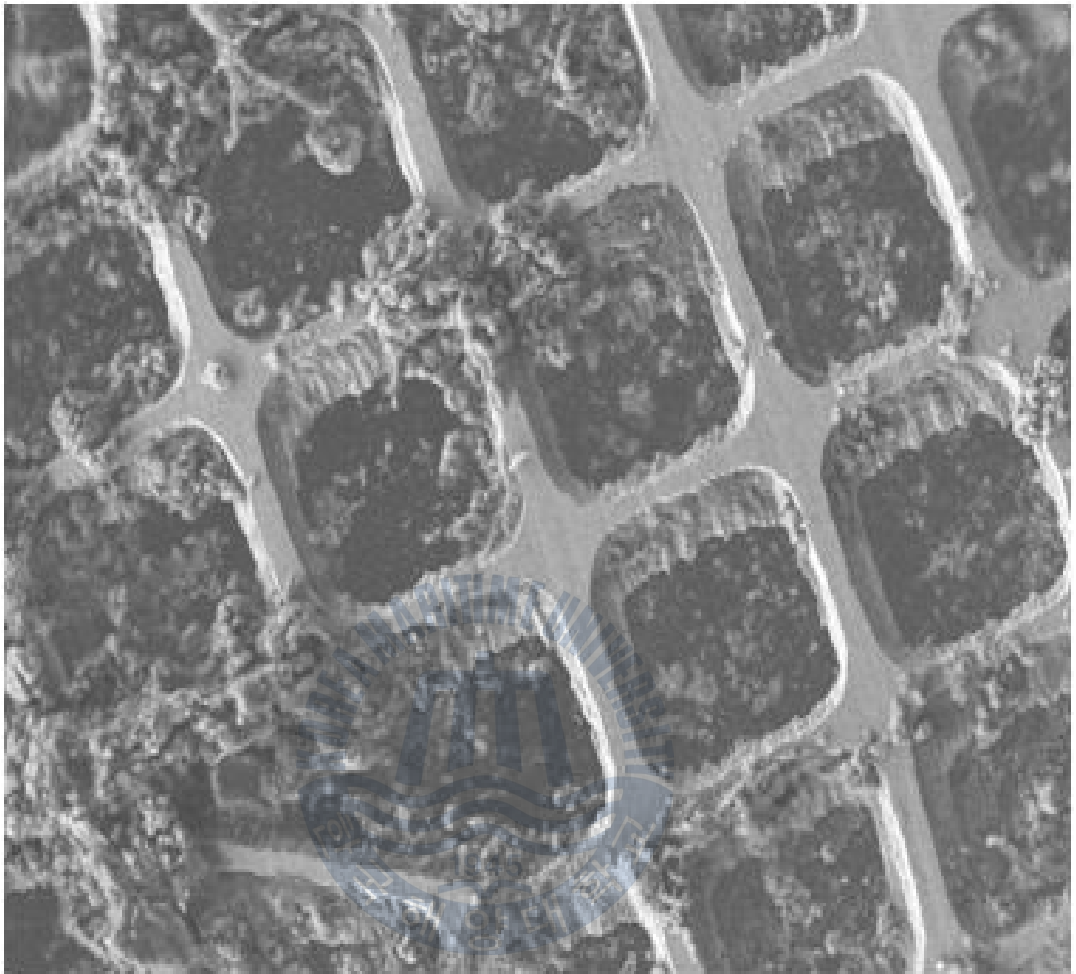
(b) CH_4 : 35% H_2 : 8% N_2 : 57% ($\times 50,000$)

Fig. 3-5 SEM Picture of Synthesis materials due to changing of a dilution.



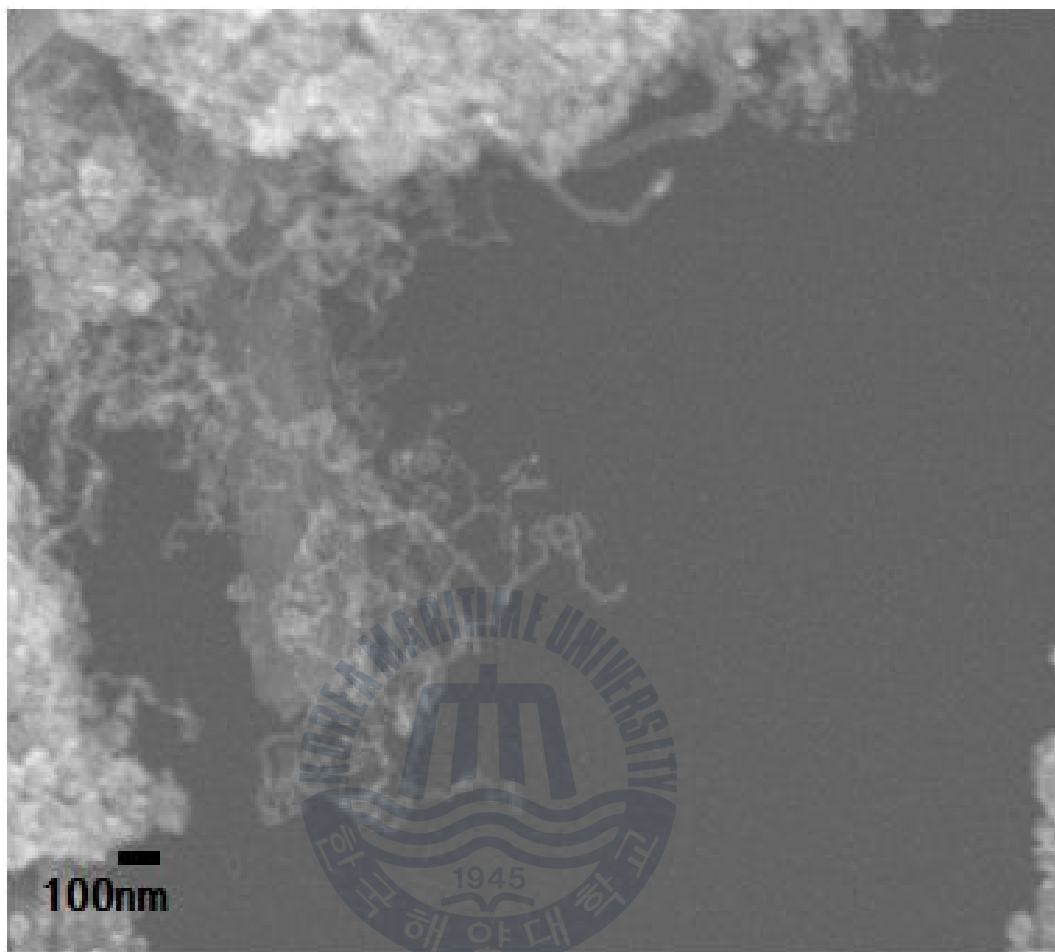
(c) CH_4 : 35% H_2 : 8% Ar: 57% ($\times 40$)

Fig. 3-5 SEM Picture of Synthesis materials due to changing of a dilution.



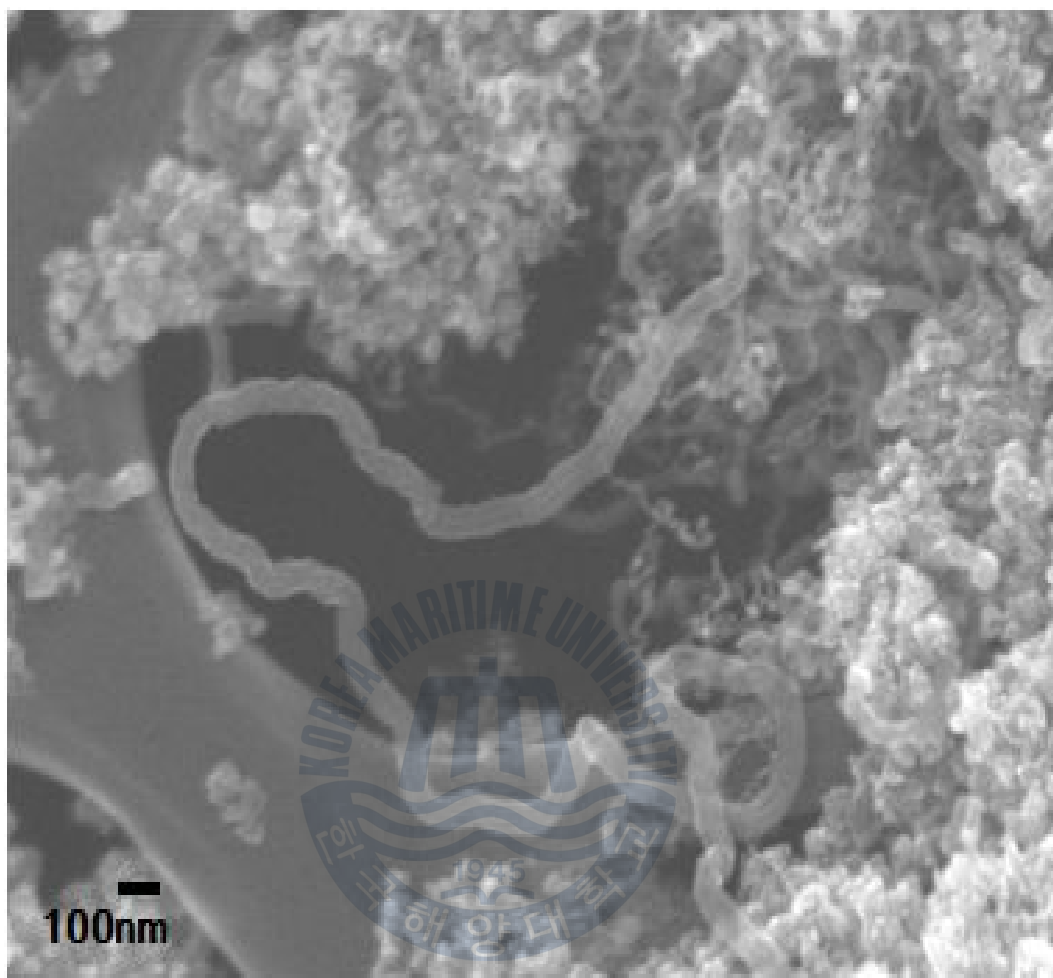
(d) 35% H₂ : 8% Ar: 57% (× 250)

Fig. 3-5 SEM Picture of Synthesis materials due to changing of a dilution.



(e) CH_4 : 35% H_2 : 8% Ar: 57% ($\times 50,000$)

Fig. 3-5 SEM Picture of Synthesis materials due to changing of a dilution.



(f) CH_4 : 35% H_2 : 8% Ar: 57% ($\times 100,000$)

Fig. 3-5 SEM Picture of Synthesis materials due to changing of a dilution.

3.3 메탄/아세틸렌/질소 대향류 확산화염에서의 CNT 합성

메탄(CH_4)/아세틸렌(C_2H_2)/질소(N_2)를 연료로 하는 대향류 확산화염은 현재 화염합성 실험에서 가장 대중적으로 사용되고 있다. 이는 C_2 화학종의 특성상 CO가스를 많이 생성하기 때문에 여기서 발생하는 다량의 카본소스들이 탄소나노튜브로 성장할 수 있기 때문이다.

3.3.1 수치해석 결과

아세틸렌은 C_2 화학종을 포함하기에 메탄의 C화학종 보다 생성되는 CO가스의 양이 많다. 때문에 연료비율 중 소량의 변화로도 확연한 카본소스 생성량의 차이를 만들 수 있다. 이러한 변화는 Fig. 3-7의 시뮬레이션을 통하여 확인하였으며, 실험전의 예상으로는 아세틸렌 비율의 증가가 촉매금속주위에 카본소스의 과포화환경을 조성하여 탄소나노튜브의 합성에 긍정적 영향을 미칠 것으로 예상하였다.

확산화염에서 청염(blue flame)은 완전연소가 발생하여 화염중에서도 고온을 형성하고 불완전 연소로 생성되는 매연은 황염(yellow flame)에서 발생한다 (Fig. 3-6). Fig. 3-7에서 알 수 있듯이 아세틸렌의 비율이 늘어날수록 황염이 눈에 띄게 증가하며 이는 매연이 더욱 많이 발생함을 뜻하는데 Fig. 3-8의 아세틸렌 변화에 따른 시뮬레이션 그래프를 보더라도 CO 몰분율의 변화를 통하여 매연이 증가하는 것을 확인할 수 있다.



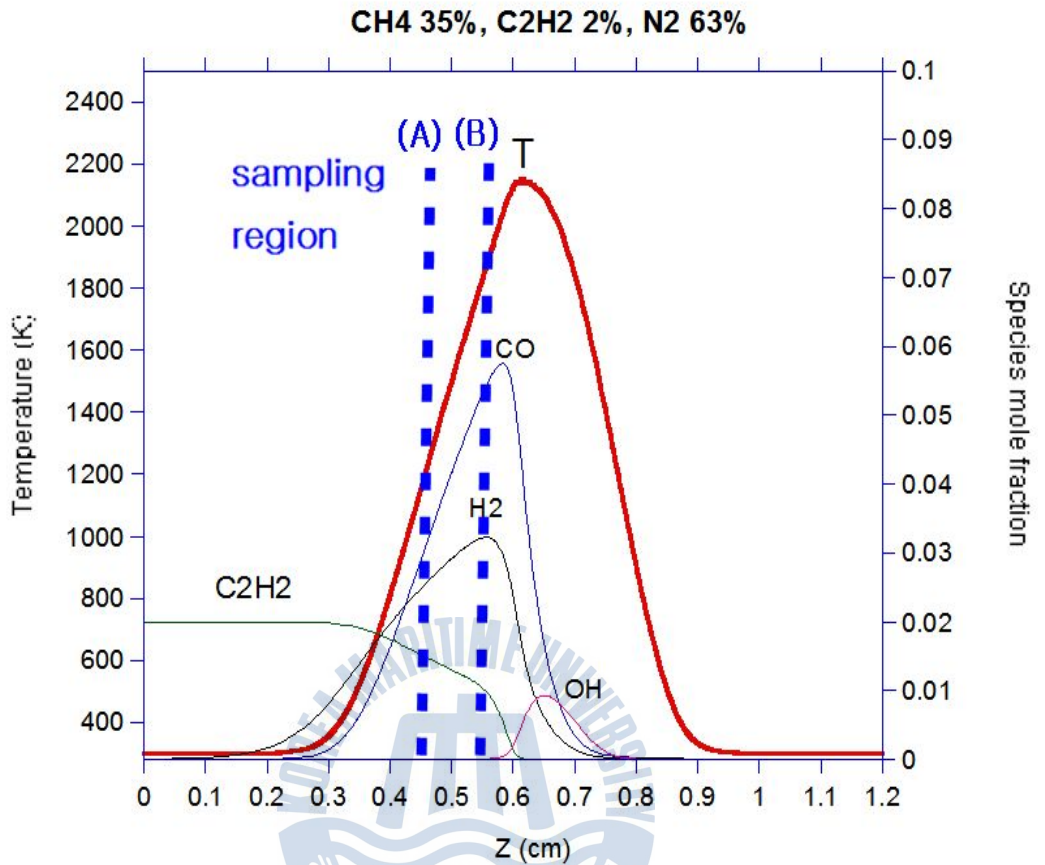
(a) 4 % of Acetylene

Fig. 3-6 Pictures of Acetylene added Flame



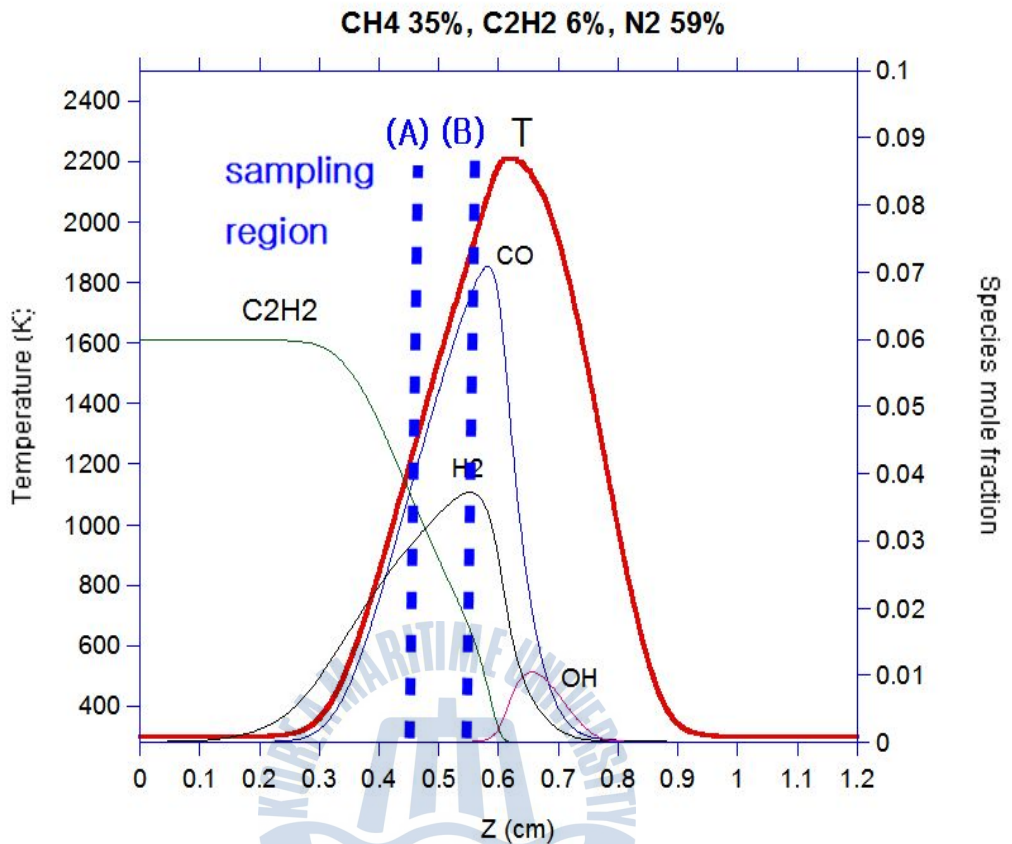
(b) 10% of Acetylene

Fig. 3-6 Pictures of Acetylene added Flame



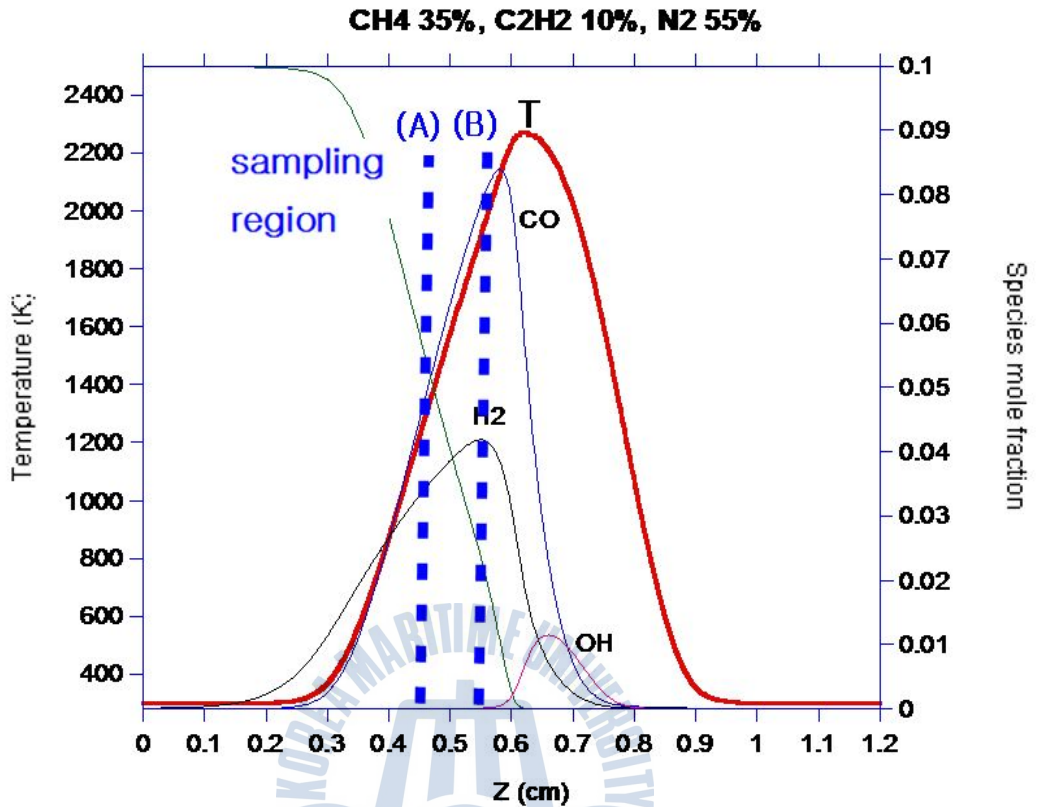
(a) Flame #1. simulation (CH₄ : 35%, C₂H₂: 2%, N₂ : 63%)

Fig. 3-7 Comparison Simulation Graph according to change of Acetylene rate.



(b) Flame #2. simulation (CH₄ : 35%, C₂ H₂ : 6%, N₂ : 59%)

Fig. 3-7 Comparison Simulation Graph according to change of Acetylene rate.



(c) Flame #3. simulation(CH₄ : 35%, C₂ H₂ : 10%, N₂ : 55%)

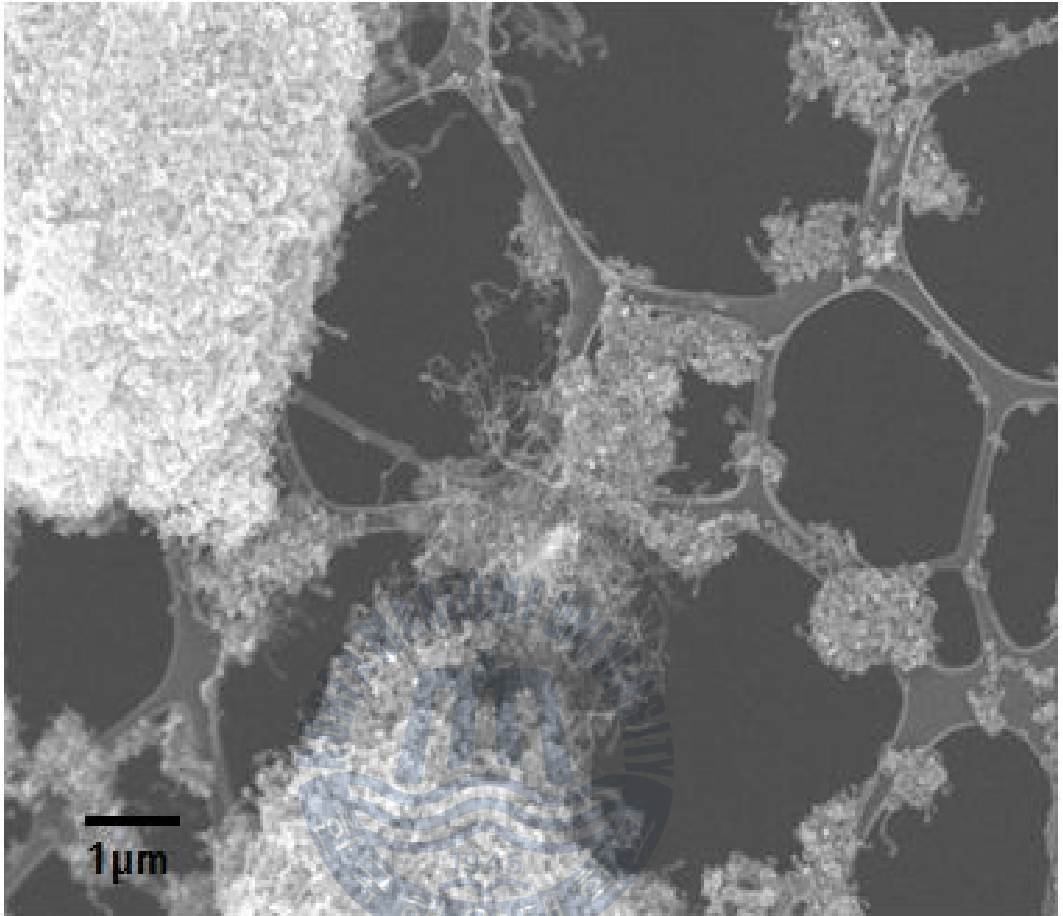
Fig. 3-7 Comparison Simulation Graph according to change of Acetylene rate.

3.3.2 아세틸렌(C_2H_2)을 첨가한 화염합성의 결과

메탄은 수소의 경우와 동일하게 체적유량을 기준으로 하여 35%로 고정하고 아세틸렌의 비율을 2%, 6%, 10%로 하여 실험을 수행하였다. 희석제로는 아세틸렌은 수소의 경우보다 화염온도가 높기 때문에 아르곤이 아닌 질소를 사용하여 아세틸렌의 비율에 따라 63%, 59%, 55%의 비율로 하였다. 이 연료조건에서 생성되는 합성형태의 변화를 전자현미경을 통해 관측하였다.

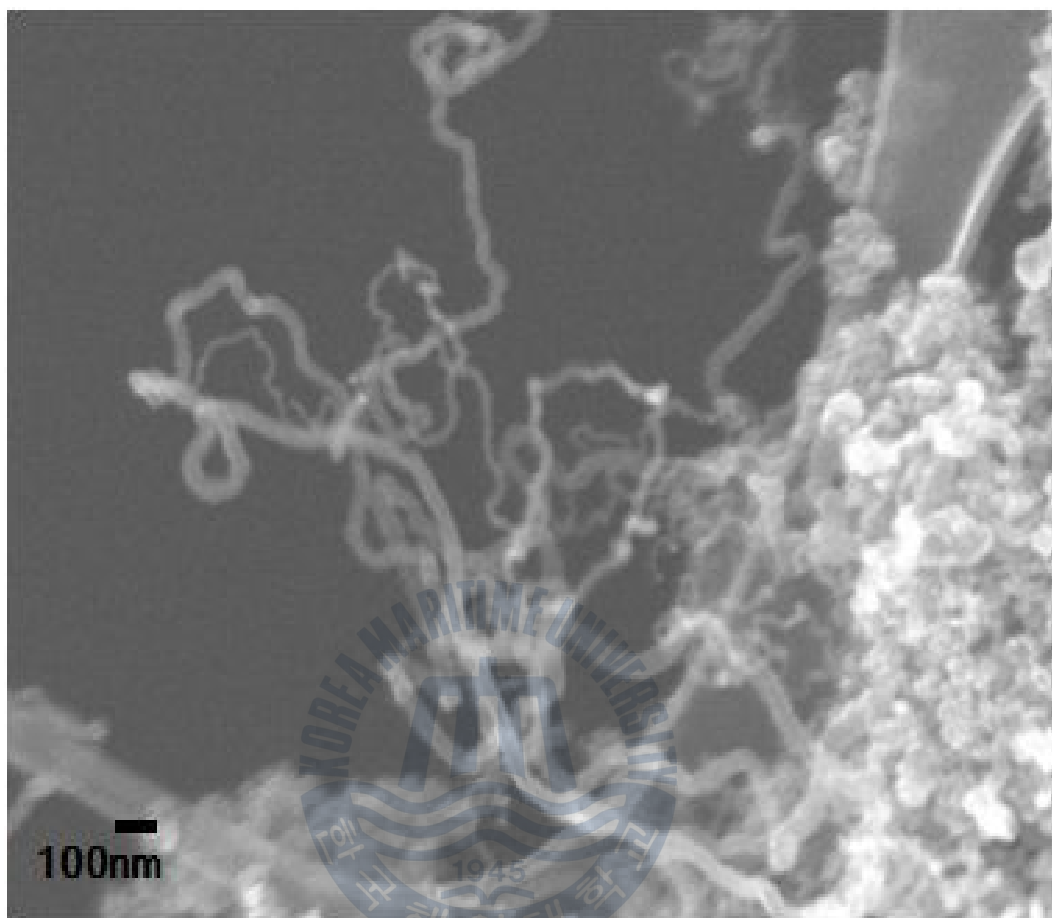
Fig. 3-8는 SEM으로 10,000배와 50,000배로 촬영한 탄소나노튜브의 사진이다. Fig. 3-8(a)와 (b)는 아세틸렌 2%, (c)와 (d)는 6%, (e)와 (f)는 10%를 화염 내에 첨가하였다. 가장 합성이 활성화된 것은 아세틸렌을 2% 첨가한 경우로 (a)와 (b)사진에서 볼 수 있듯 10 nm 이상의 매우 다양한 굵기로 수십 마이크로미터에 이르는 성장을 보인다. 6% 첨가한 (c)와 (d)나 10% 첨가한 (e)와 (f)에서 볼 수 있듯이 아세틸렌이 더욱 첨가되었을 경우, 합성물의 굵기는 더 얇아졌으나 길이는 매우 짧아졌고 형상 또한 고르지 못함을 확인할 수 있다.





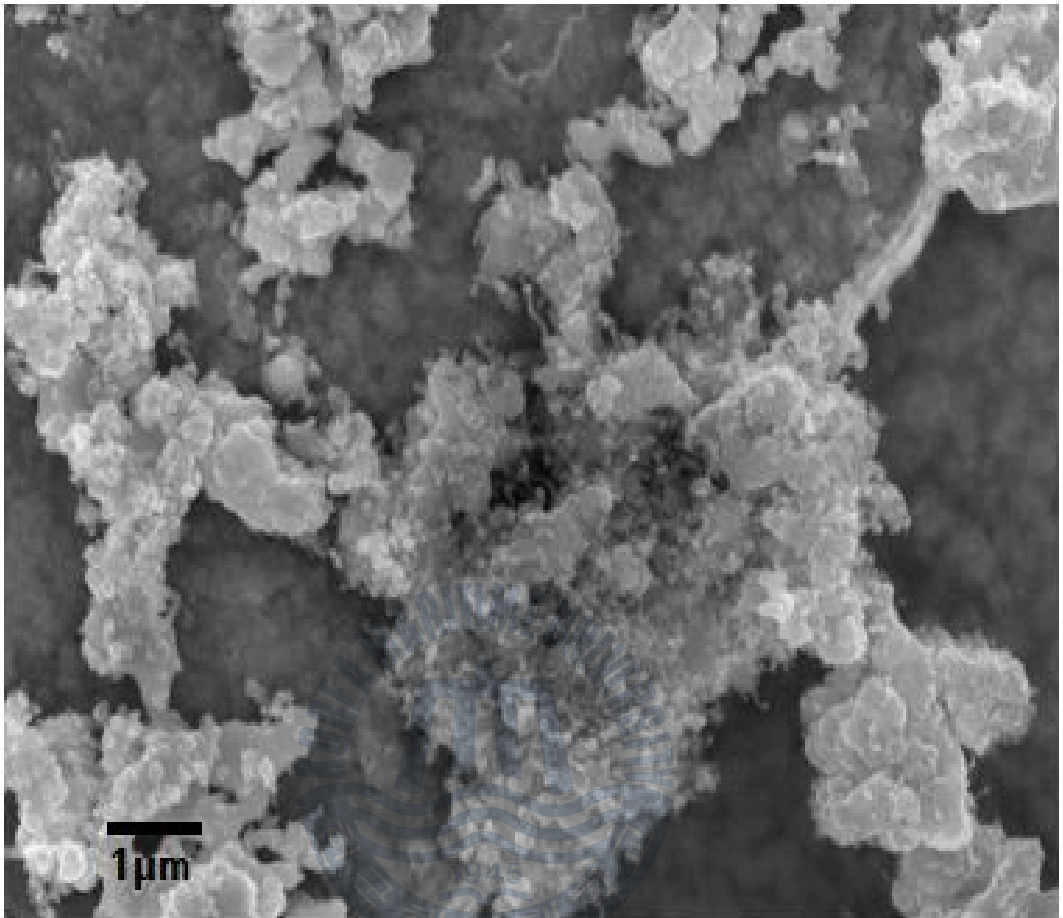
(a) 2% of Acetylene (X 10,000)

Fig. 3-8 SEM images of Synthesis materials added Acetylene into Fuel Gas (Sampling Position : 5.5 mm)



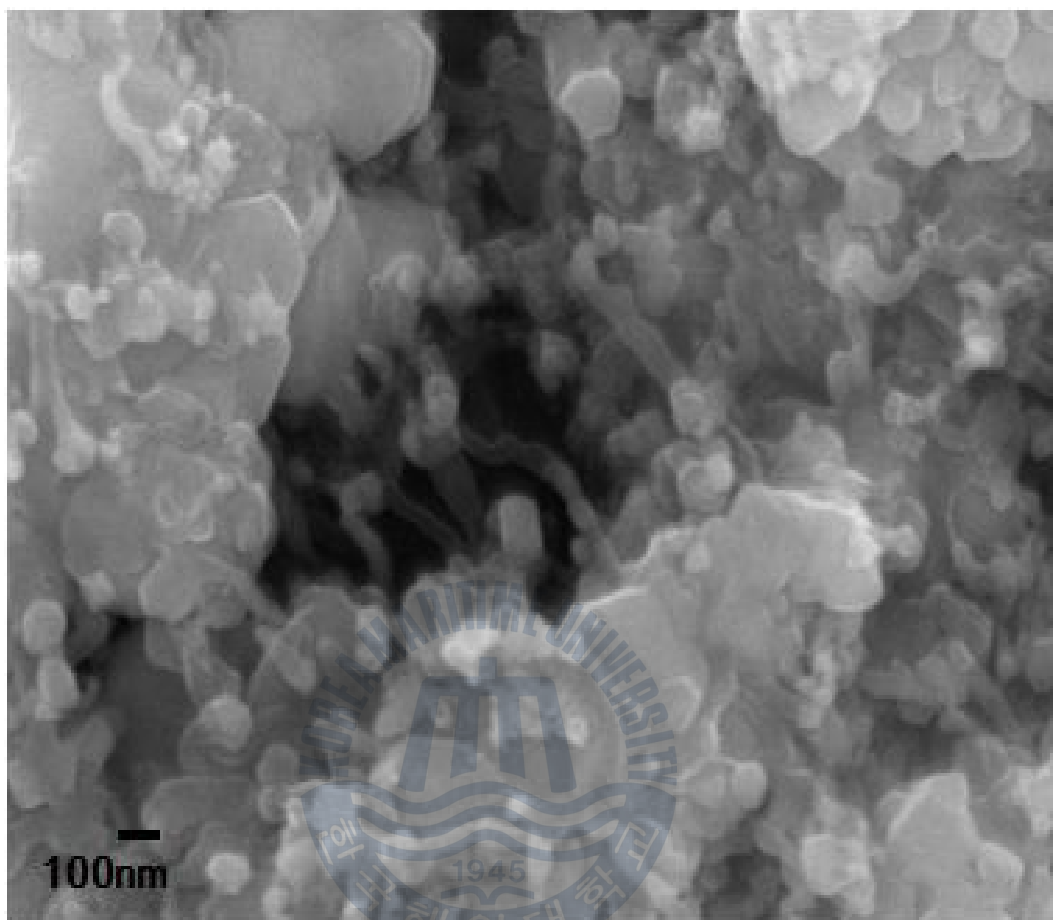
(b) 2% of Acetylene (X 50,000)

Fig. 3-8 SEM images of Synthesis materials added Acetylene into Fuel Gas (Sampling Position : 5.5 mm)



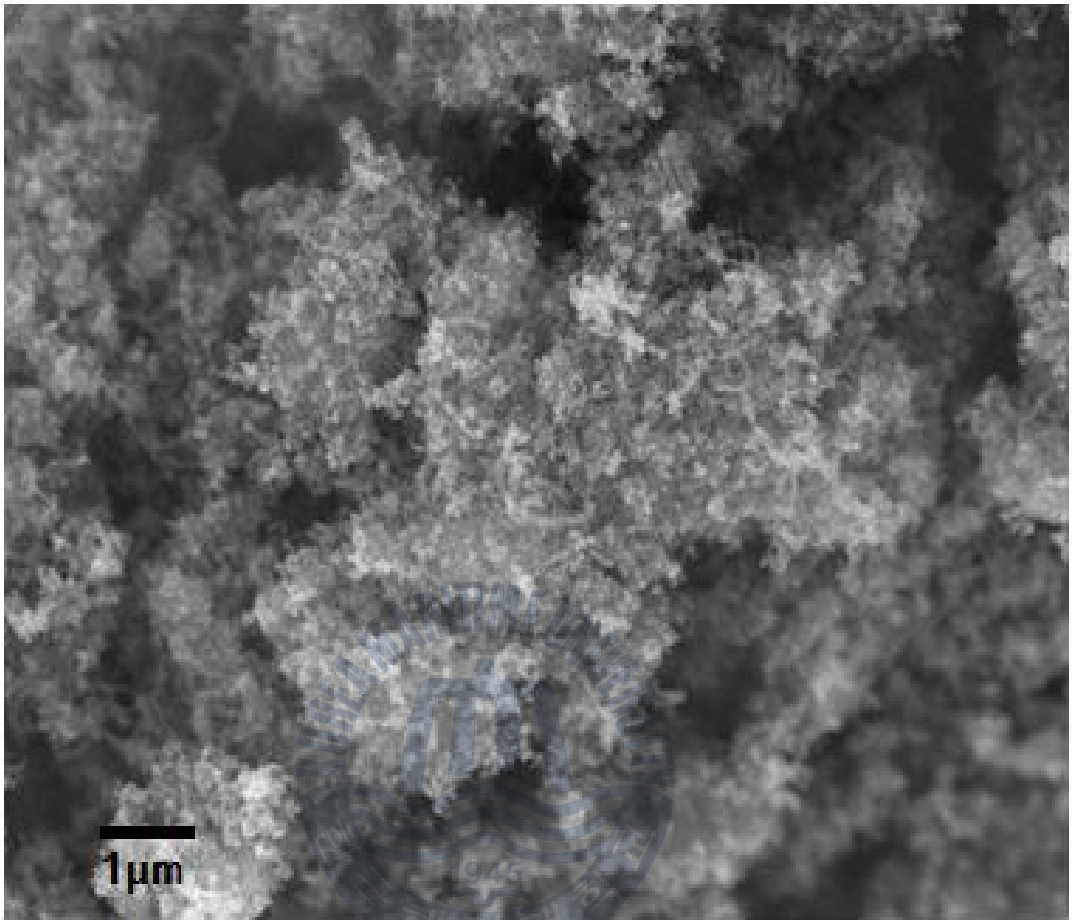
(c) 6% of Acetylene (X 10,000)

Fig. 3-8 SEM images of Synthesis materials added Acetylene into Fuel Gas (Sampling Position : 5.5 mm)



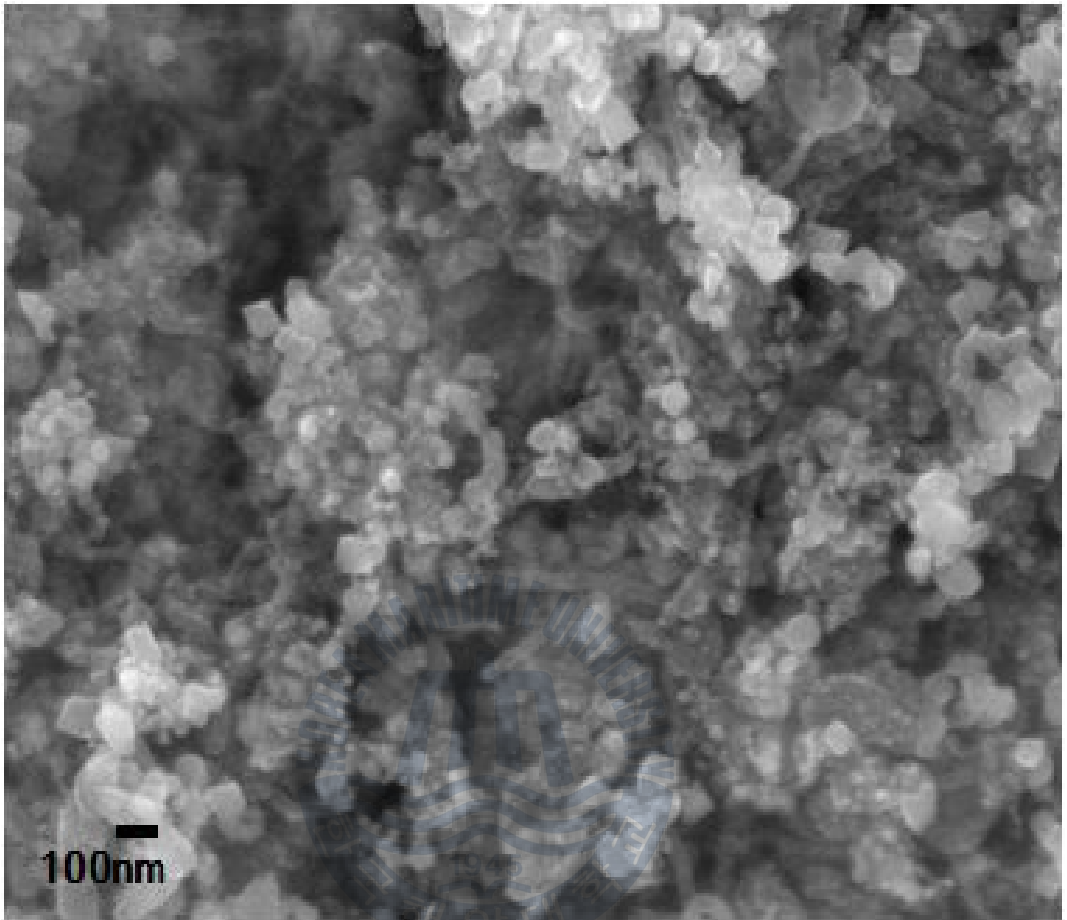
(d) 6% of Acetylene ($\times 50,000$)

Fig. 3-8 SEM images of Synthesis materials added Acetylene into Fuel Gas (Sampling Position : 5.5 mm)



(e) 10% of Acetylene ($\times 10,000$)

Fig. 3-8 SEM images of Synthesis materials added Acetylene into Fuel Gas (Sampling Position : 5.5 mm)



(f) 10% of Acetylene ($\times 50,000$)

Fig. 3-8 SEM images of Synthesis materials added Acetylene into Fuel Gas (Sampling Position : 5.5 mm)

3.3.3 아세틸렌을 첨가한 탄소나노튜브 합성에 관한 고찰

아세틸렌 2% 첨가의 경우와 비교하여 6%와 10%에서 탄소나노튜브의 직경이 굵어짐을 확인할 수 있는데 이것은 화염온도의 상승으로 인하여 이전에 활성화될 수 없었던 굵은 촉매들이 반응하였다고 볼 수 있다. 합성의 길이를 볼 때 아세틸렌의 첨가량이 증가할수록 탄소나노튜브의 길이가 짧아지면서 실험전의 고찰과는 다르게 오히려 합성의 저해요인으로 작용하였다. 이것은 탄소나노튜브의 메커니즘을 통해 볼 때, 과도한 카본소스가 매염으로 성장하면서 촉매 입자를 오염시켜 촉매로의 탄소 공급을 중단시키는 효과를 가져왔다고 유추할 수 있다.



제 4장 결론

대향류 확산화염에서 수소(H_2), 아르곤(Ar), 아세틸렌(C_2H_2)을 연료로 첨가한 실험을 통하여 성공적으로 탄소나노튜브를 합성할 수 있었으며 연료의 종류와 첨가의 비율에 따라서 특이한 합성의 형상들을 확인할 수 있었다.

(1) 수소의 첨가는 전반적으로 카본소스의 생성에 관여하는 CO 몰분율의 변화에는 영향을 미치지 않았고 오직 온도의 변화를 가져오면서 탄소나노튜브의 형상에 영향을 미친다는 것을 관측할 수 있었다. 화염의 온도가 수소 0%인 경우에 비하여 10%의 경우 약 150 K가량 상승하였고, 수소비율이 증가 할수록 탄소나노튜브보다는 탄소나노섬유가 많이 발견되었다.

(2) 위의 수소를 첨가한 경우와 동일한 연료비율에서 희석제를 질소대신 아르곤으로 하였을 경우, 질소보다 아르곤의 낮은 열용량으로 인하여 화염온도가 100 K 가량 상승하였고 이러한 온도변화는 합성에 긍정적 요인으로 작용하였다. 구체적으로 설명하자면 온도의 상승으로 인하여 탄소나노튜브의 길이가 증가하였을 뿐만 아니라 질소조건에서는 반응하지 않은 굵은 촉매들이 반응하면서 직경이 굵은 합성물들이 다량 발견되었다.

(3) 또한 연료로 C_2 화학종을 포함한 아세틸렌을 첨가할 경우, 카본소스의 증가와 화염온도가 상승함으로 인하여 탄소나노튜브의 합성이 촉진됨을 확인할 수 있었다. 그러나 아세틸렌 첨가가 적정수준을 넘어설 경우, 탄소나노튜브의 직경은 온도의 상승으로 인하여 굵어지나 길이는 짧아짐을 확인하였다. 이러한 합성의 변화는 과도한 카본소스의 생성이 오히려 촉매입자를 오염시켜 탄소가 촉매로 공급되는 것을 차단하면서 합성을 저해하였기 때문이라고 판단된다.

참고문헌

- [1] 박수진, 2006. 탄소재료 원리와 응용, 대영사, pp.225-316
- [2] 류승철, 석중현, 한종훈, 2009. "탄소나노튜브 합성 개발 동향", KIC News, Vol 12
- [3] A.G Mamalis, L.O.G Vogtländer, A Markopoulos, 2004. "Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes", Precision Engineering, Volume 28, pp.16-30
- [4] 최재혁, 최정식, 신우중, 박치병, 2011.12. 마이크로중력내에서의 확산화염내 CNT 생성에 관한 연구. 한국항공우주연구원. 한국형 유인 우주프로그램 운영 사업.
- [5] W. Hu, D. Gong, Z. Chen, L. Yuan, K. Saito, C.A. Grimes, P. Kichambare, 2001. "Growth of well-aligned carbon nanotube arrays on silicon substrates using porous alumina film as a nanotemplate", Appl. Phys. Lett., Vol 79, pp.3083 - 3085
- [6] A. V. Saveliev, W. Merchan-Merchan, L. A. Kennedy, 2003. "Metal catalyzed synthesis of carbon nanostructures in an opposed flow methane oxygen flame", Combust. Flame, Vol 135, pp.27-33
- [7] H. Ito, Y. Nakade, T. Uchiyama, O. Fujita, 2006. "Biasing Effects on Carbon Nanotube Formation in Microgravity Diffusion Flame"
- [8] 이교우, 정종수, 황정호, 2002. "역확산화염과 촉매금속 기판을 이용한 탄소 나노튜브와 나노섬유의 연소합성", 한국연소학회지, pp.21-28
- [9] T.X. Li, H.G. Zhang, F.J. Wang, Z. Chen, K. Saito, 2007. "Synthesis of carbon nanotubes on Ni-alloy and Si-substrates using counterflow methane - air diffusion flames", Proc. Combust. Inst., Vol 31, pp.1847-1859
- [10] S.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey, F.

- Derbyshire, 1999. "Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition", Chem. Phys. Lett., Vol 315, pp.25-30
- [11] G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C.Jr. Gardiner, V.V. Lissianski, Z. Qin, GRI-Mech 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [12] 홍영택, 이상길, 권오채, 2006. "양면정체유동버너를 이용한 탄소나노튜브 합성에 대한 연구", 교육인적자원부/한국학술진흥재단 PP.3
- [13] Amelinckx, S., Zhang, X. B., Bermaerts, D., Zhang, X. F., Ivanov, V., and Nagy, J. B, 1994. "A Formation of catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes," Science, Vol. 265, p635
- [14] Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., and Smalley, R. E, 1996. "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide," Chem. Phys. Lett., Vol. 260, pp. 471-475
- [15] A. Gorbunov, O. Jost, W. Pompe, A. Graff, 2002. "Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes", Carbon, Vol 40, pp. 113-118
- [16] J. Gavillet, A. Loiseau, F. Ducastelle, S. Thair, P. Bernier, O. Stephan, 2002. "Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes", Carbon, Vol. 40, pp.1649-1663
- [17] Baker, R. T. K., and Harris, P. S, 1978. "The formation of filamentous carbon," Chem. Phys. Carbon, Vol. 14, pp.83~165