

양면정체유동버너를 이용한 탄소나노튜브 합성에 대한 연구

홍영택[†]·우상길^{*}·권오채^{**}

Studies on Combustion Synthesis of Carbon Nanotubes Using a Double-faced Wall Stagnation Flow Burner

Young Taek Hong, Sang Kil Woo and Oh Chae Kwon

Key Words: Combustion synthesis(연소합성), CNTs(탄소나노튜브), Double-faced wall stagnation flow burner(양면정체유동버너)

Abstract

The potential of using a double-faced wall stagnation flow burner in mass production of carbon nanotubes was evaluated experimentally and computationally. With nitrogen-diluted premixed ethylene-air flames established on the Nickel-coated stainless steel double-faced wall, the propensities of carbon nanotube formation were experimentally determined using SEM and FE-TEM images and Raman spectroscopy, while the flame structure was computationally predicted using a 3-dimensional CFD code with a reduced reaction mechanism. The uniformity and yields of synthesized carbon nanotubes were evaluated in terms of the flame stretch rates. Results show substantial increase of area on the wall surface where uniform carbon nanotubes are synthesized with using the double-faced wall stagnation flow burner due to enhanced uniformity of temperature distribution along the wall surface and support the potential of using a double-faced wall stagnation flow burner in mass production of carbon nanotubes.

1. 서 론

탄소나노튜브는 구조적 특이성으로 인해 우수한 기계적, 전기적 성질을 갖기 때문에 각종 장치의 전자방출원, FED, 가스 센서나 연료전지를 위한 수소저장장치 등 다양한 분야에서 응용이 가능하다.^(1, 2) 1991년 Iijima에 의해 최초로 발견된 이후 탄소나노튜브에 대한 기초연구가 활발하게 진행되어 왔으며,^(1, 3) 최근 탄소나노튜브의 대량 생산에 대한 관심이 높아짐에 따라 연소를 이

용한 탄소나노튜브를 합성하는 연구가 증가하고 있다.⁽⁴⁻¹⁴⁾

Vander Wal 과 공동연구자들은 비예혼합 화염에서 생성되는 단일벽 탄소나노튜브의 구조와 성장에 대한 촉매의 종류, 촉매 입자 구조, 반응 혼합기 등의 영향을 연구하였다.⁽⁴⁾ 또한 예혼합 동향류 화염으로 단일벽과 다중벽 탄소나노튜브를 합성하였다.^(5, 6) Saito 와 공동연구자들은 다중벽 탄소나노튜브의 성장을 위해 동향류 및 대향류를 사용한 비예혼합 화염 속으로 촉매 시편을 삽입하는 방법을 사용하였다.^(7, 8) Kennedy 와 공동연구자들은 촉매의 사용 없이 산소가 강화된 대향류 비예혼합 화염을 사용하여 탄소나노튜브를 합성하였다.⁽⁹⁾ 또한 전기장을 이용하여 정렬된 탄소나노튜브를 얻을 수 있음을 보여주었다.⁽¹⁰⁾ Height 등은 1차원 예혼합 화염에서 단일벽 탄소나노튜브가 생성되는 조건이 화염 위치와 당량비로 결

† 회원, 성균관대학교 대학원 기계공학과

E-mail : hongyt1999@naver.com

TEL : (031)290-7917 FAX : (031)290-5889

* 성균관대학교 대학원 기계공학과

** 회원, 성균관대학교 기계공학부

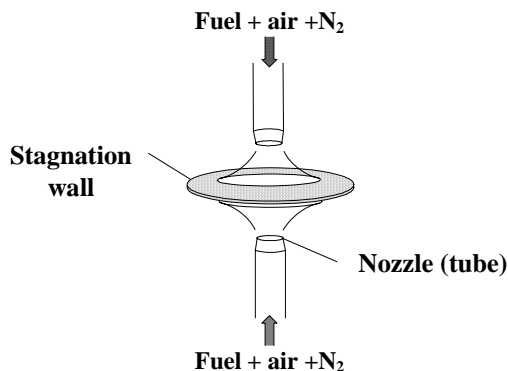


Fig. 1 Sketch of a double-faced wall stagnation flow (DWSF) burner.

정된다는 것을 보여주었다.⁽¹¹⁾ Lee 등⁽¹²⁾과 Xu 등⁽¹³⁾은 역비예혼합 화염에서 다중벽 탄소나노튜브를 합성하였으며, 알코올램프를 이용한 에탄올 화염에서의 탄소나노튜브 합성 또한 발표하였다.⁽¹⁴⁾

이와 같이 연소를 이용한 탄소나노튜브 합성에 대한 연구들은 주로 다양한 화염 형상의 영향등 기초적인 측면에 대해 머물고 있으나 연소를 이용한 방식의 가장 큰 잠재성이 탄소나노튜브의 대량 생산이라는 점을 고려하면, 대량생산에 직접 적용 가능한 방법에 대한 연구가 필요하다. 최근 Nakazawa 등은 작은 촉매 시편을 이용해 탄소나노튜브를 수집하는 대신 정체벽을 이용하여 대량으로 탄소나노튜브를 합성하는 연구를 진행하였는데 대량의 다중벽 탄소나노튜브가 기관 표면의 도넛 형태 지역에서 합성되는 것이 관찰되었다.⁽¹⁵⁾

본 연구에서는 탄소나노튜브 대량 생산을 위한 새로운 화염형상으로 양면정체유동버너에 의해 생성되는 예혼합 화염을 제안한다. 실험에 사용된 양면정체유동버너에서 화염은 각각 상부와 하

부의 노즐을 통하여 분사된 희석된 연료-공기의 예혼합기를 정체벽의 양면 위에서 점화함으로써 생성된다(Fig. 1 참조). 양면정체유동버너를 사용한 탄소나노튜브의 합성은 다음과 같은 장점을 가진다. 첫째로 양면정체유동버너는 Nakazawa 등⁽¹⁵⁾이 제안한 단면정체유동버너와 유사하지만 더 많은 양의 탄소나노튜브를 생산할 수 있다. 둘째로 화염이 벽의 양쪽 표면을 따라 생성되므로 벽을 통한 열 손실이 감소하여 탄소나노튜브 생산 비용을 절감할 수 있다. 또한 양면정체유동버너에서 생성된 화염의 형상 및 정체벽의 온도 분포는 상하부 노즐에서 분사되는 예혼합기의 질량 유량을 조절하거나 노즐과 정체벽면 사이의 거리 조절을 통한 화염의 스트레치율 변화로 쉽게 조절할 수 있다. 촉매 기관의 온도 분포는 탄소나노튜브의 품질에 중요한 영향을 미치는 변수 중 하나이다.

본 연구에서는 고정된 당량비 조건에서 화염의 스트레치율을 변화하면서 탄소나노튜브를 합성하였으며 다음과 같은 연구 목적을 갖는다. 1) 탄소나노튜브 형성에 적절한 기본조건을 결정하기 위해 단면정체유동버너에서의 탄소나노튜브가 생성되는 범위와 탄소나노튜브의 내부 구조를 관찰하고, 2) 단순화된 반응 메커니즘을 적용한 3차원 CFD 코드를 사용하여 단면정체유동버너에서의 화염구조를 측정하며, 3) 화염의 스트레치율이 탄소나노튜브의 생성에 미치는 영향을 조사한다.

2. 실험 및 계산 방법

2.1 실험 장치 및 방법

열 손실을 최소로 하여 탄소나노튜브의 대량 생산에 유리하며 품질의 조절에 용이하도록 Fig.

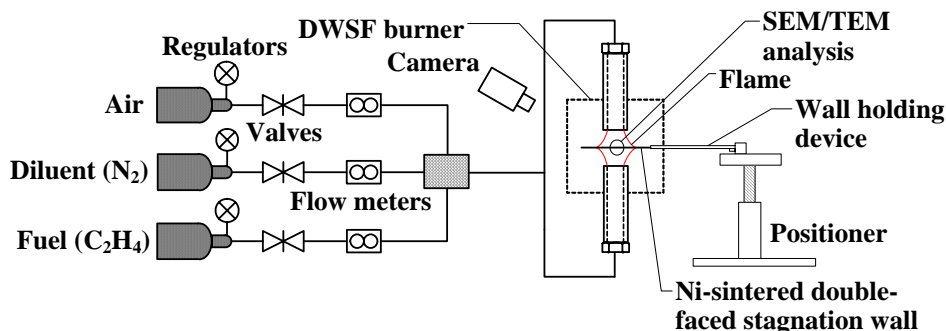


Fig. 2 Schematic of experimental apparatus for the CNT synthesis.

2와 같은 양면정체유동버너를 이용한 예혼합 화염합성 방식의 실험 장치를 구성하였다. 실험 장치는 냉각장치로 둘러싸인 상부와 하부의 노즐, 정체벽, 혼합기의 공급부, 화염 형상을 촬영하기 위한 디지털 카메라 등으로 구성된다.

노즐 출구에서 완전히 발달된 층류유동을 얻기 위해 노즐 길이와 직경의 비가 100인 내경 6 mm의 스테인리스 스틸(SS-304) 관을 사용하였다. 예혼합기는 정체벽으로 분사시켜 점화하였다. 최대 측정범위에서 $\pm 4\%$ 의 오차율을 갖는 유량계(Dwyer: 0.5, 5.0 slm)를 사용하였으며 당량비와 노즐 출구 속도는 독립적으로 조절되었다. 화염 안정화 범위 내에서 노즐 출구 속도 또는 정체벽과 노즐 출구의 사이의 거리를 변화시키면서 화염의 스트레치율을 조절하였다. 화염의 스트레치율은 다음과 같이 정의된다.

$$\kappa = \frac{V}{s} \quad [s^{-1}] \quad (1)$$

여기서 s 는 정체벽과 노즐 출구 사이의 거리이고 V 는 혼합기의 노즐 출구 분사속도이다. 정체벽은 두께가 0.7 mm 이고 직경이 45.0 mm 인 니켈이 코팅된 스테인리스 스틸 재질의 디스크를 사용하였다. 디스크는 평균 직경이 3 μm 인 니켈 파우더를 통전가압소결 기법을 이용해 코팅되었다. 실험조건에 따라 탄소나노튜브의 생성 속도가 변화하기 때문에 촉매 기관인 정체벽에 대한 화염의 노출시간을 3분에서 10분까지 변화시키며 실험하였다.

합성된 탄소나노튜브는 SEM, FE-TEM 과 Raman 분광기를 이용해 분석하였다. TEM 분석을 위해서는 기관 표면에 합성된 탄소나노튜브를 추출하여 TEM 그리드 위에 고정한 반면 SEM과 Raman 분광기를 이용해 분석하는 경우에는 기관 위의 탄소나노튜브를 직접 분석하였다.

질소로 희석된 에틸렌-공기 예혼합기는 $T = 298 \pm 3 \text{ K}$ 와 대기압 조건에서 점화되었다. 화염의 온도를 조절하기 위해서 질소를 사용하였으며 노즐과 내부의 혼합기는 냉각수에 의해 상온으로 유지되었다. 재현성을 확인하기 위해 모든 실험 조건에서 3~4회에 걸쳐 반복 실험하였다.

2.2 계산 방법

유한체적법에 기반을 둔 상용 CFD 코드인

Fluent 6.2를 사용하여 양면정체유동버너에서의 예혼합 초소형 화염의 구조를 예측하였다.⁽¹⁶⁾ 지배방정식으로 축대칭 원통좌표계, 2차원 Navier-Stokes 방정식과 에너지, 화학종, 연속 방정식을 사용하였고, 열화학적 물성치는 CHEMKIN 데이터베이스⁽¹⁷⁾를 이용하였다. 에틸렌-공기의 반응은 10개의 화학종이 포함되어있는 Singh 과 Jachimowski의 가역 10단계 반응 메커니즘을 사용하였다.⁽¹⁸⁾ 희석된 연료-공기 혼합기는 완전히 발달된 층류 유동 상태로 대기압 상태의 공기로 분사되었다. 본 연구에서는 촉매 기관의 표면 반응식은 고려하지 않았기 때문에 수치계산 결과는 단지 실험 조건을 결정하고 양면정체유동버너와 단면정체유동버너의 정체벽 표면 온도를 포함한 기체상 화염 구조를 비교할 목적으로만 사용되었다.

계산영역은 반경 방향과 축 방향으로 각각 노즐 내경의 27배와 40배까지 고려되었으며 70,000 개의 계산격자가 사용되었다. 수치계산에는 16대의 PC(CPU 3.0GHz/1대)로 이루어진 병렬계산시스템을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단면정체유동버너와 양면정체유동버너의 비교

Fig. 3은 혼합기의 당량비 $\phi = 1.6$, $V = 1.2$

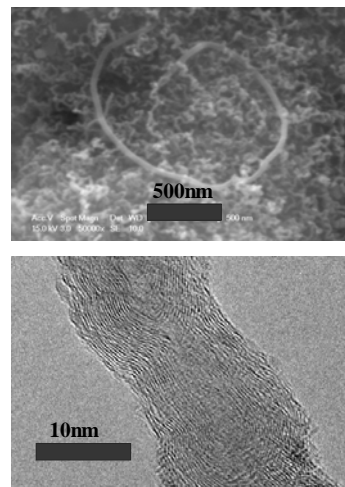


Fig. 3 SEM and FE-TEM images of the CNTs formed on the Ni-coated plate surface: $r = 18 \text{ mm}$, $\phi = 1.6$, $V = 1.2 \text{ m/s}$, $s = 6.0 \text{ mm}$ ($\kappa = 196 \text{ s}^{-1}$) and $X_{O_2} = 0.123$ (an upwardly issued mixture).

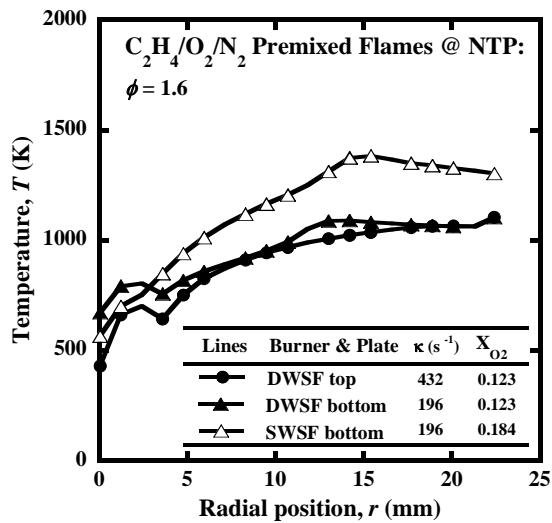


Fig. 4 Predicted temperature distribution along the stagnation plate surface for the flames used in Fig. 5.

m/s, $s = 6.0$ mm ($\kappa = 196$ s^{-1})인 조건에서 하부에서 혼합기가 분사되는 단면정체유동버너를 사용하여 실험하였을 때 정체벽 디스크의 중심으로부터 반경방향으로 18 mm인 지점에서 생성된 탄소 함유 구조의 SEM과 FE-TEM 형상을 보여주고 있다. $C_2H_4/O_2/N_2$ 예혼합기에서 연료를 제외한 가스 중 O_2 성분의 몰분율 $X_{O_2} = 0.123$ 이고 촉매 기판을 화염에 노출한 시간은 10분이었다. 수십 mm 직경의 다중벽 탄소나노튜브가 $r = 12-20$ mm인 도넛 형태의 영역에서 합성되었다. 탄소나노튜브 합성을 위한 적절한 온도와 혼합기 성분 조건이 존재한다는 사실을 고려하면 Fig. 4에 보이는 바와 같이 계산의 불안정성으로 인해 실험조건보다 다소 높은 $X_{O_2} = 0.184$ 에서 계산이 실시되기는 하였지만 실험에서 관찰되는 탄소나노튜브가 관찰되는 도넛 형태 영역과 예측된 정체벽 표면 온도가 균일한 영역이 거의 동일하게 나타나는 것은 흥미로운 결과이다.

단면정체유동버너를 이용한 실험과 동일한 $\phi = 1.6$ 와 $s = 6.0$ mm 조건에 대해 상부 버너 유속 $V_u = 2.6$ m/s ($\kappa_u = 432$ s^{-1}), 하부 버너 유속 $V_l = 1.2$ m/s ($\kappa_l = 196$ s^{-1})인 양면정체유동버너로부터 합성된 탄소나노튜브를 SEM 과 FE-TEM, Raman 분광기로 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 3의 단면정체유동버너로부터 생성된 탄소나노튜브와 직접 비교하기 위하여 동일한 위치에서 생성된 탄소나노튜브를 관찰하였다. 상하

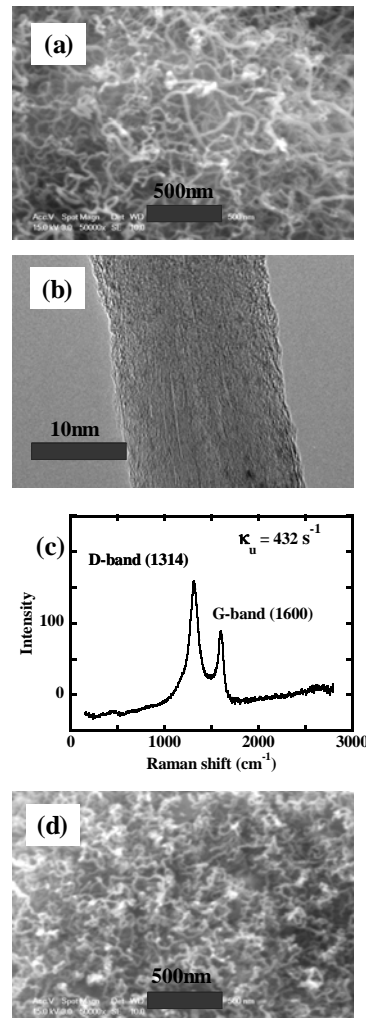


Fig. 5 SEM and FE-TEM images and Raman spectrum of the CNTs formed on the top (a-c) and bottom (d) surfaces: $r = 18$ mm, $\phi = 1.6$, $V_u = 2.6$ m/s, $V_l = 1.2$ m/s, $s = 6.0$ mm ($\kappa_u = 432$ s^{-1} and $\kappa_l = 196$ s^{-1}) and $X_{O_2} = 0.123$.

부 노즐 출구의 유속 및 스트레치율을 상이하게 한 이유는 상하부 촉매 기판에 생성되는 탄소나노튜브 영역을 동일하게 하기 위해서였다. TEM 형상에서 보이는 것과 같이 합성된 탄소 물질이 평균 17 nm 정도의 다중벽 탄소나노튜브라는 것을 확인할 수 있다. 하지만 Raman 스펙트럼에서 손상된 흑연층을 나타내는 D-band 영역이 G-band에 비해 상대적으로 높게 나타나고 있다. 다양한 TEM 이미지를 분석한 결과, 합성된 다중벽 탄소나노튜브는 base growth model에 따라 성장하는 것으로 판단된다.⁽¹⁴⁾ 촉매 기판의 윗면과 아랫면에서 합성된 다중벽 탄소나노튜브를 Fig. 5의

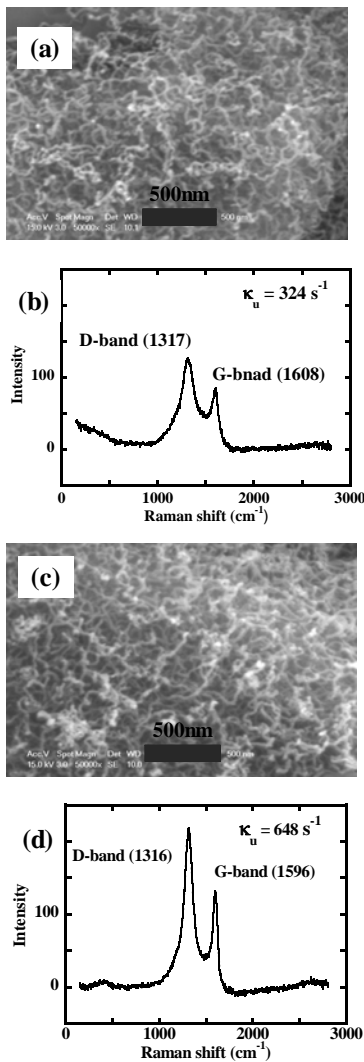


Fig. 6 Effects of flame stretch rates on the formation of CNTs (for the same mixture as in Fig. 5): (a) $\kappa_u = 324 \text{ s}^{-1}$, $\kappa_l = 147 \text{ s}^{-1}$ and $s = 8.0 \text{ mm}$; (b) $\kappa_u = 648 \text{ s}^{-1}$, $\kappa_l = 295 \text{ s}^{-1}$ and $s = 4.0 \text{ mm}$. The results for the top surface are shown.

(a-c)와 (d)에 각각 나타내었는데 이 다중벽 탄소나노튜브는 Fig. 3의 단면정체유동버너를 사용한 실험결과에 비하여 넓은 범위 (윗면 $r = 14\text{-}22.5 \text{ mm}$, 아랫면 $r = 11\text{-}18 \text{ mm}$) 에서 생성되었다. 탄소나노튜브가 생성되는 부분이 Fig. 4에 보여지는 양면정체유동버너의 정체벽면을 따라 균일한 온도가 관찰되는 영역과 거의 일치한다는 사실 또한 흥미롭다. 단면정체유동버너를 사용한 탄소나노튜브 합성에 비해 양면정체유동버너를 사용한 합성을 위한 노출시간이 5분으로 단축되었다. 이와 같은 결과들은 단면정체유동 화염에 비해 양

면정체유동 화염이 정체벽 표면 온도를 균일하게 하는 특징을 갖고 있고 두개의 화염이 정체벽의 양쪽 표면을 따라 생성되기 때문에 정체면을 통한 열손실이 최소화되기 때문에 탄소나노튜브의 생산속도가 증가하여 관찰되는 현상이다. 이러한 관점에서 정체벽 표면의 온도 분포는 탄소나노튜브의 질에 영향을 미치는 중요한 인자 중의 하나라고 판단된다.

3.2 화염 스트레치율의 영향

탄소나노튜브 생성에 대한 화염의 스트레치율의 영향을 조사하기 위하여 Fig. 5의 실험에 사용된 것과 동일한 예혼합기를 사용하여 다양한 스트레치율에 대한 실험을 실시하였다. Fig. 6은 스트레치율 변화에 따라 윗면에 생성된 탄소나노튜브 결과를 보여주고 있다((a) $\kappa_u = 324 \text{ s}^{-1}$, $\kappa_l = 147 \text{ s}^{-1}$, $s = 8.0 \text{ mm}$, 노출시간 7분; (b) $\kappa_u = 648 \text{ s}^{-1}$, $\kappa_l = 295 \text{ s}^{-1}$, $s = 4.0 \text{ mm}$, 노출시간 3분). Fig. 5의 관찰결과와 비교한 결과 화염 합성 시 생성되는 탄소나노튜브의 질과 생산속도를 증가시키는 최적의 스트레치율 조건이 있을 것으로 판단된다. 예를 들어 직선형태의 탄소나노튜브를 원한다면 비교적 긴 직선형태의 탄소나노튜브가 관찰되는 $\kappa_u = 432 \text{ s}^{-1}$ 과 $\kappa_l = 196 \text{ s}^{-1}$ 조건에서 합성을 하면 될 것이다. 합성영역이 촉매 기관을 벗어나지 않는 범위에서 스트레치율이 증가함에 따라 노출 시간이 짧아지고 합성영역이 넓어지므로 보다 많은 양의 탄소나노튜브를 생산할 수 있다. 한편 스트레치율의 감소는 탄소나노튜브를 합성하는데 있어 불완전한 흑연층의 생산을 감소시킨다. 이와 같이, 스트레치율의 변화를 통해 원하는 탄소나노튜브의 성질을 조절할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 양면정체유동버너를 사용하여 탄소나노튜브의 대량 생산 가능성을 검토하였다. 양면정체유동버너를 사용할 경우 정체벽 표면의 온도분포가 균일해지면서 탄소나노튜브의 생성되는 범위가 증가하는 것이 관찰되었는데 이는 양면정체유동버너를 사용하는 것이 탄소나노튜브의 대량 생산에 유리하다는 것을 보여준다. 또한 화염의 스트레치율을 증가시킬 때 탄소나노튜브의 생성속도가 증가하는 것이 나타났고, 스트레치율

을 조절해서 탄소나노튜브의 성질을 조절할 수 있음을 보여주었다.

후 기

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: KRF-2006-311-D00341).

참고문헌

- (1) Kruis, F. E., Fissan, H., and Peled, A., 1998, "Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications," *J. Aerosol Sci.*, Vol. 29, pp. 511~535.
- (2) Chen, C.-H. and Huang, C.-C., 2007, "Hydrogen storage by KOH-modified multi-walled carbon nanotubes," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 237~246.
- (3) Iijima, S., 1991, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, Vol. 354, pp. 56~58.
- (4) Vander Wal, R. L. and Lee, J. H., 2001, "Flame synthesis of Fe catalyst single-walled carbon nanotubes and Ni catalyzed nanofibers: growth mechanisms and consequences," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 349, pp. 178~184.
- (5) Vander Wal, R. L., 2002, "Fe-catalyzed single-walled carbon nanotube synthesis within a flame environment," *Combust. Flame*, Vol. 130, pp. 37~47.
- (6) Vander Wal, R. L., Lee, J. H. and Berger, G. M., 2002, "The chemistry of premixed flame synthesis of carbon nanotubes using supported catalysts," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 29, pp. 1079~1085.
- (7) Yuan, L., Saito, K., Pan, C., Williams, F. A. and Gordon, A. S., 2001, "Nanotubes from methane flames," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 340, pp. 237~241.
- (8) Li, T. X., Zhang, H. G., Wang, F. J., Chen, Z. and Saito, K., 2007, "Synthesis of carbon nanotubes on Ni-alloy and Si substrates using counterflow methane-air diffusion Flames," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 31, pp. 1849~1856.
- (9) Merchan-Merchan, W., Saveliev, A., Kennedy, L. A. and Fridman, A., 2002, "Formation of carbon nanotubes in counter-flow oxy-methane diffusion flames without catalysts," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 354, pp. 20~24.
- (10) Merchan-Merchan, W., Saveliev, A. and Kennedy, L. A., 2006, "Flame nanotube synthesis in moderate electric fields: From alignment and growth rate effects to structural variations and branching phenomena," *Carbon*, Vol. 44, pp. 3308~3314.
- (11) Height, M. J., Howard, J. B., Tester, J. W. and Vander Sande, J. B., 2004, "Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes," *Carbon*, Vol. 42, pp. 2295~2307.
- (12) Lee, G. W., Jurng, J. and Hwang, J., 2004, "Formation of Ni-catalyzed multiwalled carbon nanotubes and nanofibers on a substrate using an ethylene inverse diffusion flame," *Combust. Flame*, Vol. 139, pp. 167~175.
- (13) Xu, F., Liu, X. and Tse, S. D., 2006 "Synthesis of carbon nanotubes on metal alloy substrates with voltage bias in methane inverse diffusion flames," *Carbon*, Vol. 44, pp. 570~577.
- (14) Pan, C., Liu, Y., Cao, F., Wang, J. and Ren, Y., 2004, "Synthesis and growth mechanism of carbon nanotubes and nanofibers from ethanol flames," *Micron*, Vol. 35, pp. 461~468.
- (15) Nakazawa, S., Yokomori, T. and Mizomoto, M., 2005, "Flame synthesis of carbon nanotubes in a wall stagnation flow," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 403, pp. 158~162.
- (16) Fluent Inc., 2001, "Fluent 6.2 User's Guide," Fluent Inc., Lebanon, NH, USA.
- (17) Kee, R.J., Rupley, F.M. and Miller, J.A., 1992, "The CHEMKIN Thermodynamic Data Base," *Report No. SAND87-8215B*, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA.
- (18) Singh, D. J. and Jachimowski, C. J., 1994, "Quasiglobal reaction model for ethylene combustion," *AIAA J.*, Vol. 32, pp. 213~216.