

촉매 방법으로 성장시킨 미세탄소섬유의 전기이중층 커패시터에 응용 (I) -Carbon Nanofiber의 제조 및 물성-

김명수[†] · 김도영

명지대학교 화학공학과
(1997년 5월 12일 접수, 1997년 12월 4일 채택)

Application of Catalytically Grown Carbon Nanofiber in Double Layer Capacitor (I) -Preparation and Properties of Carbon Nanofiber-

Myung-Soo Kim[†] and Do-Young Kim

Department of Chemical Engineering, Myong Ji University
(Received 12 May 1997; accepted 4 December 1997)

요 약

Cu-Ni과 Ni 촉매 하에서 상업용 프로판 가스를 분해시켜 화학증착법에 의해 미세탄소섬유의 제조 조건을 확립하기 위하여 촉매의 조성, 반응온도, 가스유량 등 실험조건을 변화시켜 보았다. SEM 관찰을 통해 형성된 carbon deposits가 대부분 직경이 50-300 nm 정도되는 미세섬유의 형태임을 알 수 있었고, 촉매의 조성과 온도 변화에 따라 수율과 섬유의 구조가 다르게 얻어졌다. 보통 650-700 °C의 반응온도에서 가장 높은 수율을 얻을 수 있었으며, 순수 Ni 촉매보다는 Ni의 조성이 50-90 wt%인 Cu-Ni 합금촉매에서 높은 수율이 얻어졌다. 전기이중층 커패시터의 본격성 전극의 성능을 좌우하는 주요 물성인 비표면적과 전기 비저항값을 측정하였는데, Cu-Ni 합금촉매에서 생성된 미세탄소섬유의 비표면적은 대략 350 m²/g였고 Ni 촉매에서는 약 150 m²/g로 얻어졌다. 전기 비저항값은 0.05-0.25 Ω·cm의 범위에서 촉매의 조성에 따라 민감하게 변화했고, 기존의 원료인 활성탄보다 매우 낮은 값이었다.

Abstract—In order to establish the reaction conditions for producing carbon nanofibers by passing a commercial propane gas over Cu-Ni and Ni catalysts, the experimental conditions such as catalyst composition, reaction temperature and gas flow rate were varied. It was observed by SEM that the obtained carbon deposits were mainly composed of carbon nanofibers with the diameters ranging 50-300 nm. The carbon yield and structure were dependent on the catalyst composition and reaction temperature. The maximum yields of carbon nanofibers from propane decomposition were obtained at temperatures from 650 to 700 °C and the higher yields were obtained over the alloy catalysts containing 50-90 wt% nickel than the pure nickel catalyst. The specific surface area and electric resistivity were measured as the key properties for the electrode application of a double layer capacitor(DLC). The carbon nanofibers from Cu-Ni catalyst had relatively high surface areas of around 350 m²/g, while those from Ni catalyst showed about 150 m²/g of surface areas. The electrical resistivity was also dependent on the catalyst composition, ranging 0.05-0.25 Ω·cm and these values were much lower than those for activated carbon which is currently used as the electrode materials.

Key words: Carbon Nanofibers, Double Layer Capacitor, Cu-Ni Catalyst, Electrical Resistivity

1. 서 론

탄소를 포함하는 기체상태의 화합물로부터 화학증착법(chemical vapor deposition)에 의해 탄소재료를 얻을 수 있는데, 이러한 탄소재료는 보통 뛰어난 결정성과 순도를 지닌다. 미세탄소섬유(carbon nanofiber)는 일산화탄소나 탄화수소와 같이 탄소를 포함하는 기체상태의 화합물이 높은 온도의 철, 니켈, 코발트 등의 전이금속과 그들

의 합금과 같은 미세한 금속 촉매입자 위에서 분해될 때 생성된다[1, 2]. 미세탄소섬유의 직경은 촉매입자의 크기에 따라서 좌우되는데 2-1,000 nm로 폭넓게 분포하며 그 길이는 5-100 μm 정도이다.

탄소를 포함하는 가스와 고온의 금속 표면의 상호작용으로 형성되는 carbon deposit는 오래 전부터 보고되었으나 20여년 전부터 고배율의 전자현미경의 등장으로 그 구조와 메커니즘에 대한 본격적인 연구가 시작되었다[1]. 이러한 연구는 carbon deposit의 형성을 억제하는 것을 목적으로 시작되었는데, 그 이유는 carbon deposit의 형성은 많은 화학 공정에서 피할 수 없는 side reaction이고 공정내의 압

[†]E-mail: myungkim@wh.myongji.ac.kr

력감소, 열전도율 감소, 촉매의 불활성화 및 잦은 shut down 등 많은 문제점을 일으키기 때문이다. Carbon deposit은 보통 대단히 복잡한 구조를 이루고 있는데 일반적으로 1) 무결정형(amorphous), 2) 섬유상(fibrous), 3) 판상(plate)의 세 가지로 분류되며 이 중에서 섬유상 carbon deposit을 carbon filament나 그 직경이 아주 미세하여(nm 수준) 미세탄소섬유(carbon nanofiber)라 불린다. 미세탄소섬유의 구조는 일반적으로 직선형 구조를 나타내는데 이 경우 금속의 촉매입자는 섬유의 끝이나 중간 부분에 존재하며 이들은 섬유의 성장과정에서 금속표면에서 부서져 나온 것이다. 그런데 이러한 직선형 섬유 외에 반응조건에 따라 branched형, twisted형 및 helical형 등의 구조들도 발견되었다[1,3].

이러한 미세탄소섬유의 생성 메커니즘은 Baker 등[4]에 의하면 탄화수소가 금속 표면에 흡착·분해되어 탄소물질이 형성되고, 형성된 탄소물질들이 촉매입자를 통하여 용해·확산을 통해 이동하여 촉매입자의 흡착이 일어나는 반대쪽에 축적되면서 섬유 형태의 구조를 이룬다고 제안되었다. 이때 탄소물질이 이동하는 추진력(diving force)을 Baker 등[4]은 탄화수소의 분해 반응생성열로 인한 촉매입자 전후의 온도구배라고 제안하였고 Rostrup-Nielsen과 Trimm[5]은 추진력이 금속 촉매입자 전면에 탄소물질이 포화 용해되어 생기는 농도구배라고 주장하였다. 하지만 두 가지 제안 중 어느 것도 in-situ 전자현미경으로 관찰된 미세탄소섬유의 빠른 성장속도를 설명하지 못했고, 후에 Alstrup[6] 및 Bianchini와 Lund[7]가 제안한 carbide 메커니즘, 즉, 촉매입자의 전면에 "unable surface carbide"가 형성되고 이것이 촉매입자내에서 금속과 탄소로 분해되면서 높은 확산속도를 나타냈다는 설명이 보다 설득력이 있다.

미세탄소섬유는 흑연화도가 커서 높은 전기전도도를 가지고 섬유의 크기가 아주 미세하여 외관상의 비표면적이 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 이르고, 전도성은 매우 높아 순수한 흑연에 비길 수 있는 수준으로 보고되고 있다[3]. 그 응용분야에 대한 연구는 최근에 시작되었고 미세탄소섬유가 우수한 물리·화학적 성질을 지니는 것이 알려지고 나서 약간의 연구결과들이 발표되기 시작하였지만 아직 본격적인 연구결과는 나오지 않고 있다.

본 연구자들은 미세탄소섬유가 높은 비표면적과 전기전도도를 가지는 것에 착안하여 전기이중층 캐패시터(double layer capacitor)의 분극성 전극재료의 적용 가능성을 조사하고자 하였다. 전기이중층 캐패시터는 비표면적이 넓은 활성탄 분말을 고체상 분극성 전극재료로 하고 황산 용액과 같은 전해질 용액을 액상으로 하여 계면에 형성된 이중층에 전하를 축적시키는 일종의 전기저장장치라 할 수 있다. 이러한 전기이중층 캐패시터는 기존의 소형 2차 전지나 AI 전해 콘덴서 보다 순간 충전이 가능하고, 충·방전시 과전압이 없고, 사용온도 범위가 넓은 장점이 있다. 전기이중층 캐패시터에서 분극성 전극재료로 사용되는 활성탄 분말은 넓은 비표면적을 가져 대용량 콘덴서를 만들 수 있지만 전기전도도가 낮아서 방전 성능을 떨어뜨리는 단점이 있다. 최근에 일본松下電器(株)에서 이러한 문제점을 개선하여 비표면적과 전기전도성이 우수한 활성탄소섬유(ACF, activated carbon fiber)를 전극재료로 사용한 DLC를 개발하여 물질특허를 등록한 상태이다[8]. 따라서, 국내에서 ACF를 사용하는 DLC의 개발에는 제약이 따를 것으로 사료되므로 비표면적과 도전성이 우수한 새로운 물질을 개발하는 것이 필요하다. 미세탄소섬유는 외관상의 비표면적은 활성탄에 비해 작지만 ACF와 마찬가지로 활성화하여 새공들을 조성하면 비표면적은 쉽게 증가시킬 수 있으므로 활성탄 전극재료의 대체품으로서의 가능성은 높다고 할 수 있다. 따라서, 본 연구자들은 분극성 전극재료로 활성탄 대신에 새로운 물질인 미세탄소섬유를 사용하여 전기이중층 캐패시터의 성능을 향상시키고자 하였다[8]. 미세탄소섬유는 화학증착법에 의해 제조할 수 있음이 보

고되었다[9]. 그러므로 본 연구는 화학증착법에 의한 미세탄소섬유의 최적 제조조건을 확립하기 위하여 Cu-Ni 촉매의 조성, 반응온도, 가스유량 등 실험조건을 변화시켜 보았고, 얻어지는 미세탄소섬유의 구조와 물성 및 수율을 측정하여 DLC 응용에 적합한 반응조건을 결정하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 연구에 사용된 금속 촉매의 제조를 위하여 nickel nitrate, copper nitrate, ammonium bicarbonate 등의 1급 시약을 사용하였고, 제조된 미세탄소섬유 중에서 금속 성분을 제거하기 위하여 1급 시약인 HCl로 산 처리하였다. 화학증착 반응에 사용된 가스는 수소(순도 99.999%), 질소(순도 99.99%), 프로판(가정용 LPG, 95% 순도)이고, 반응도중에 생성되는 가스들의 GC 분석을 위해 질소(순도 99.999%)를 캐리어 가스로 사용하였으며, 수소(순도 99.999%)와 공기(혼합가스)를 FID 검출기에 사용하였다. 또한, 시료들의 전기전도도 측정값을 비교하기 위해 흑연 powder(Kanto Co.)와 본 연구실에서 왕겨를 탄화 및 활성화시켜 제조한 활성탄을 사용하였다.

2-2. 촉매 제조

조성이 순수한 Ni, Ni:Cu(90:10), Ni:Cu(70:30), Ni:Cu(50:50), Ni:Cu(40:60) 및 Ni:Cu(30:70)인 6가지의 합금촉매를 공침법(coprecipitation)으로 제조하였다. 먼저, 각각의 조성에 대하여 5g씩의 촉매를 제조하기 위하여 필요한 니켈과 구리 nitrate의 양을 계산하여 증류수 100 ml에 용해시켰다. 이 용액을 교반시키면서 15g의 ammonium bicarbonate를 처음에 조금씩 넣으면서 용액이 혼탁해지기 시작하면 나머지 양을 한꺼번에 집어넣는 방법으로 침전을 형성시켰다. 생성된 침전은 불순물을 제거하기 위해 뜨거운 증류수로 세척하고 상등액을 따라 버리는 과정을 3-4 번 반복하였다. 세척된 침전물은 진공펌프를 이용하여 여과시킨 다음, 110°C 의 오븐에서 24시간 건조시켰다. 충분히 건조시킨 샘플을 세라믹 mortar 안에서 미세하게 잘 빻고 산화물로 전환시키기 위해 400°C 에서 4시간 동안 공기 분위기에서 소성시킨 다음, 500°C 에서 총 유속이 100 ml/min인 질소로 회식시킨 10 vol% 수소로 20시간 환원시켰다. 환원이 종료되면 실온까지 질소 분위기 아래서 냉각시키고, 1시간 동안 2 vol%의 공기를 도입하여 촉매 표면을 부동태(passivation)시켰다. 최종 처리된 금속 미립자들을 세라믹 mortar에서 몇 번을 계속하여 미세하게 잘 빻은 후 작은 유리병 속에 담아서 화학증착반응 실험을 위해 보관하였다. 제조된 금속촉매의 양은 보통 3.5-4g 정도로 원래의 시약에 존재하는 금속량의 약 70-80 wt% 정도가 회수되었다.

2-3. 실험장치 및 절차

화학증착반응에 사용된 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. Carbolite사의 튜브형 전기로내에 내경이 5 cm이고 길이가 90 cm인 석영관 반응기를 설치하였다. 반응기에 유입되는 가스(수소, 질소 및 프로판 가스)의 유량은 needle valve로 조정되고 rotameter로 측정하였다. 여기서 수소와 프로판 가스는 반응가스이고 질소는 불활성 가스로 사용되었다. 미세탄소섬유의 제조를 위해 약 50 mg의 촉매를 담은 ceramic boat을 수평의 석영관 반응기의 중간 부분에 넣고 먼저, 실온에서 500°C 까지 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 질소 분위기에서 가열하고 500°C 에서 2시간 동안 10 vol% 수소/질소 가스로 100 ml/min의 유속으로 환원시킨 다음, 원하는 반응온도까지 올렸다. 환원이 완료된 후, 프로판-수소 혼합물(4:1)로 가스의 조성을 바꾸어 반응을 시작하였다. 경험적으로 반응물의 유속이 반응 생성물의 수율에 미치는 영향이

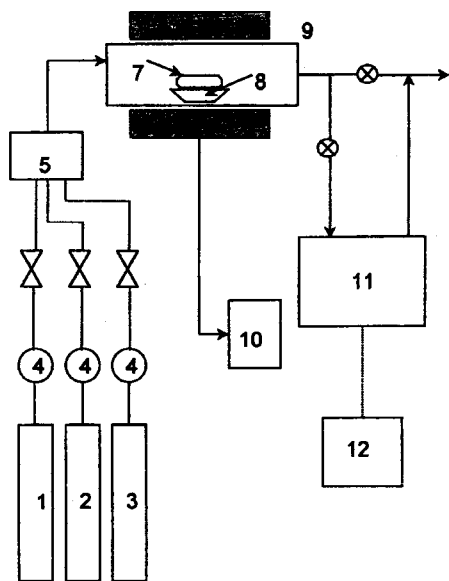


Fig. 1. Schematic outline of flow reactor system for carbon nano-fiber production.

- | | |
|---|----------------------------|
| 1. H ₂ cylinder | 2. N ₂ cylinder |
| 3. C ₃ H ₈ cylinder | 4. Regulators |
| 5. Rotameter | 6. Electric furnace |
| 7. Carbon deposit | 8. Ceramic boat |
| 9. Quartz reactor | 10. Temperature controller |
| 11. Gas chromatography | 12. Recorder |

크지 않았으므로[3,11] 총 유속 50 ml/min(프로판-40 ml/min, 수소-10 ml/min)에서 주로 실험을 수행하였고, 보통 2시간 동안 반응시킨 후 수소와 프로판 가스를 잠그고 질소 가스 분위기에서 상온까지 냉각시켰다. 냉각 후 반응 전후의 ceramic boat 무게 차이를 측정함에 의해 생성된 carbon deposit의 질량을 결정하였고 물성분석을 위해 샘플 병에 담아서 보관하였다.

2-4. 분석

총 반응시간 동안 생성된 carbon deposit의 질량을 반응시간 동안 공급된 프로판 가스에 존재하는 탄소의 질량으로 나누어 줌에 의해 평균수율을 구하였다. 반응 중에 순간적인 프로판의 전화율과 carbon deposit의 수율 및 가스 생성물들의 수율은 물질수지를 세움에 의해 계산할 수 있었다. 즉, 프로판과 수소 가스의 분해반응의 화학 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있었다.



여기서 a와 b는 반응물의 몰 비(a:b)로서 보통 4:1이 사용되었고, p, q, r, s, t, u 및 v는 각각의 생성물의 몰수를 나타낸다. 이러한 분해 반응에서 생성되는 물질은 solid carbon, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로필렌, 프로판 및 미량의 C₄ 이상의 탄화수소들이 있지만, C₄ 이상의 탄화수소는 아주 미량만 생성되었으므로 무시하였다. 따라서 본 화학 반응식의 탄소수지와 수소수지는 아래와 같다.

$$\text{carbon balance} : p + q + 2r + 2s + 3t + 3u - 3a = 0$$

$$\text{hydrogen balance} : 2q + 2r + 3s + 3t + 4u + v - 4a - b = 0$$

이러한 물질수지식에는 a와 b를 제외한 7개의 미지수가 존재하므로 문제를 풀기 위해서 5개식이 더 필요하다. 나머지 식들은 생성물들의 농도비의 관계로부터 얻어질 수 있었다. 즉, 6가지의 가스 생성물

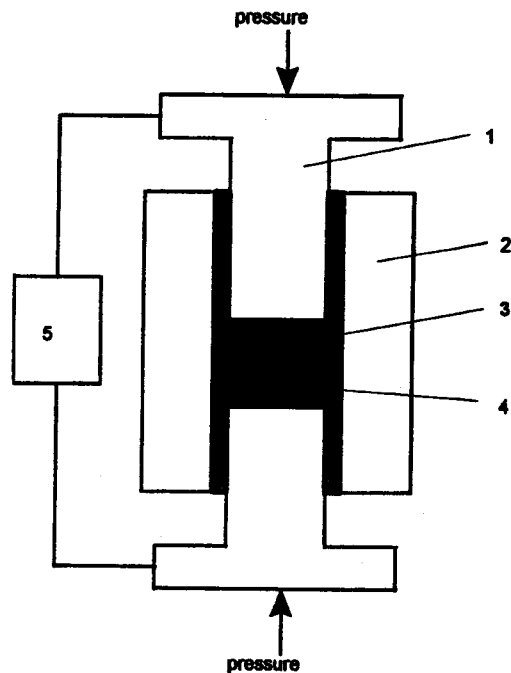


Fig. 2. Diagram of electrical resistivity measuring system.

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| 1. Brass piston | 2. Hollow brass cylinder |
| 3. Isolating material | 4. Carbon deposit |
| 5. Resistivity tester | |

의 조성을 알면 이들로부터 5개의 몰비 관계식을 얻을 수 있다. 7개의 식이 모두 얻어지면 연립방정식을 풀어 p, q, r, s, t, u 및 v를 구하고 이로부터 프로판의 전화율과 각각의 생성물들의 수율을 계산하였다.

반응기 전후의 가스 조성은 GC[DS 6200, 도남시스템(주)]로 분석하였는데, 불꽃이온화 검출기(FID, flame ionization detector)가 사용되었고 칼럼은 J&W Scientific사의 capillary column(GS-Q, 30 m × 0.542 mm)를 사용하였다. 효율적인 분리를 위하여 온도 프로그래밍이 사용되었는데 메탄, 에탄 및 에틸렌의 가스 생성물들의 peak를 얻기 위하여 50 °C에서 2 min 유지시켜 C₁ 및 C₂ 가스를 분석하고, 승온속도 20 °C/min으로 180 °C까지 올리고 3분간 180 °C에서 유지시키는 방법으로 프로판, 미량의 프로필렌, 그리고 C₄ 이상의 탄화수소를 분석하였다.

생성된 각각의 carbon deposit의 비표면적은 77 K에서 질소를 흡착시켜 Quantachrome사의 자동 표면적 측정장치(Autosorb-1)를 사용하여 측정하였다. 전기전도도의 측정은 Espinola 등[12]의 방법을 응용한 것으로 측정에 사용한 장치는 자체 제작하였으며 Fig. 2와 같이 나타내었다. 황동으로 된 hollow brass cylinder 안에 절연체인 고분자 재료의 튜브를 내접시키고, 튜브와 내경이 일치하는 두 개의 황동 피스톤을 삽입하였다. 두 피스톤 사이에 샘플을 넣고 일정압력을 가한 상태에서 두 개의 황동 피스톤 사이의 저항을 HIOKI사의 mΩ HI Tester 3220으로 측정하였다. 시료의 저항은 시료를 충전한 상태의 저항값에서 시료가 없는 상태의 저항값을 빼줌에 의해 측정하였다. 압력을 40,000 psi까지 변화시키면서 전기저항을 측정하여 압력에 따른 변화를 측정하였고, 시료를 1 N HCl로 산처리하여 시료내에 존재하는 금속입자들을 제거시켜 이들이 전기저항에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한, SEM(scanning electron microscopy) 관찰 및 pore 분석을 통하여 생성된 carbon deposit의 여러 가지 구조를 관찰하였다. 본 실험조건에서 형성된 carbon deposits는 반응조건에 따라

약간의 차이가 있었지만 대부분 직경이 50-300 nm 정도 되는 미세 섬유 형태를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Ni 및 Cu-Ni 합금촉매와 프로판:수소(4:1) 혼합가스 50 ml/min의 유속으로 2 시간 동안 500-780 °C 온도 범위에서 화학증착반응시켰을 때, 생성된 carbon deposit의 무게는 온도와 촉매의 조성에 따라 달랐지만 대략 1-3 g의 범위에서 얻어졌다. 전자현미경(SEM) 관찰을 통해 700 °C 이하의 반응온도에서는 대부분 미세섬유(100 nm 수준)의 형태임을 알 수 있었고, 온도와 촉매의 조성에 따라 외관상으로 볼 때 딱딱하게 굳은 형태와 부드럽고 폭신폭신했던 형태가 있었는데 부드러운 형태가 비교적 높은 비표면적을 가지는 경향을 보였고 비표면적은 보통 150-400 m²/g의 분포를 나타내었다. 또한, 전기전도성은 촉매의 조성에 따라 변화하였는데 0.05-0.25 Ω · cm의 범위를 나타내었다.

3-1. 온도의 영향

Fig. 3은 순수 Ni와 조성이 서로 다른 Cu-Ni 촉매 하에서 온도의 변화에 따른 탄소수율, 즉, 반응가스가 지나고 있던 총 탄소량 중 고체상태의 carbon deposit으로 전환된 분율을 나타낸 것이다. 50 mg의 촉매층 위로 프로판:수소(4:1) 혼합가스를 50 ml/min의 유속으로 2 시간 동안 통과시켰을 때, 전체적으로 약 10-50%의 수율을 얻었다. 순수 Ni 보다는 Cu-Ni 합금촉매에서 전반적으로 수율이 높았다. 일반적으로 저온에서 온도가 증가될수록 수율이 증가하다가 고온에서 다시 수율이 감소하였는데 이것은 미세탄소섬유의 성장 메커니즘으로 설명될 수 있었다. 촉매표면에 흡착된 탄화수소가 분해되면서 금속표면에 형성된 탄소물질이 금속입자 속으로 용해되고 확산되어, 입자의 뒷면에 축적됨에 의해 미세섬유가 성장하는 것으로 이해되고 있다[4]. 낮은 온도에서는 금속입자내에서 탄소물질의 확산과정이 유효단계이며 이러한 확산은 온도의 증가에 따라 빨라져서 미세탄소섬유의 성장이 촉진된다. 한편, 높은 온도에서는 온도가 증가될수록 탄화수소 가스의 흡착이 어려워지는데 이러한 흡착과정이 미세탄소섬유의 성장속도를 좌우하여 온도가 높아질수록 수율이 감소하는 것으로 판단되었다[10, 11].

Cu-Ni의 경우 최고 수율이 700 °C 부근에서 얻어졌고, 순수 Ni의

경우 650 °C에서 최고 수율을 보였다. 이와 같이 조성이 다른 촉매를 사용하였을 때 최고 수율이 얻어지는 온도가 달라졌는데, 순수 Ni 보다는 Cu의 농도가 증가할수록 최고 수율을 얻을 수 있는 온도가 높아짐을 알 수 있었다. 이것은 미세탄소섬유의 성장 메커니즘에서 금속표면에 형성된 탄소물질이 어떠한 이유로 촉매입자의 전면에 carbon layer를 형성하게 되면 더 이상의 가스 흡착이 어려워 섬유의 성장이 멈추게 되는데, Cu가 이러한 carbon layer의 형성을 억제하는 것으로 설명할 수 있었다[3]. Cu-Ni 촉매의 경우 780 °C를 넘으면 탄소수율이 급격히 감소하고 800 °C 이상에서는 carbon deposit이 형성되지 않았는데, 이러한 촉매의 불활성화는 다른 문헌[11]에도 보고된 바 있다. Rodriguez 등[11]은 in-situ electron diffraction으로 분석한 결과에 의해 Cu-Ni 합금촉매 입자의 표면조성이 주어진 가스 분위기에서 800 °C 부근에서 급격히 변하여 본 화학증착반응에 활성이 전혀 없는 Cu로 둘러싸이기 때문으로 설명하였다.

3-2. 촉매 조성의 영향

Fig. 4에 프로판:수소(4:1) 혼합가스를 사용하며 반응온도 600 °C와 650 °C에서 촉매의 조성에 따른 수율의 변화를 나타내었다. Carbon deposit의 수율은 촉매의 조성에 따라 민감하게 달라짐을 알 수 있었으며, 여러 가지 촉매들 중에서 Ni의 조성이 50-90 %인 합금촉매들에서 상대적으로 높은 수율이 얻어졌다. Ni의 조성이 40% 이하일 때는 carbon deposit의 생성이 미미하였고, Ni의 조성이 50-90 %까지일 때 최고의 수율을 보이다가 Ni의 조성이 90%를 넘어 순수 Ni에 이르면 다시 탄소수율이 절반 수준으로 떨어졌다. Nishiyama와 Tamai[13]도 유사한 연구결과를 얻었으며 Cu-Ni 합금촉매의 carbon deposition 활성이 Ni보다 뛰어난 이유를 두 가지로 제안한 바 있었다. 첫째, carbon deposition 반응에서 금속 결정의 lattice defect, dislocation 및 grain boundary 등이 활성점의 역할을 하는데, 이러한 활성점의 수가 합금에 의해 증가되며, 둘째 이유는 앞에서 설명한 바와 같이 순수 Ni은 합금보다 불활성 carbon layer의 형성에 의해 피독되기 쉽다는 점이다.

3-3. 수소의 영향

Feed 가스 중에 수소의 농도가 본 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 순수 Ni과 Ni:Cu(90:10)의 촉매 하에서 수소의 농도를 다

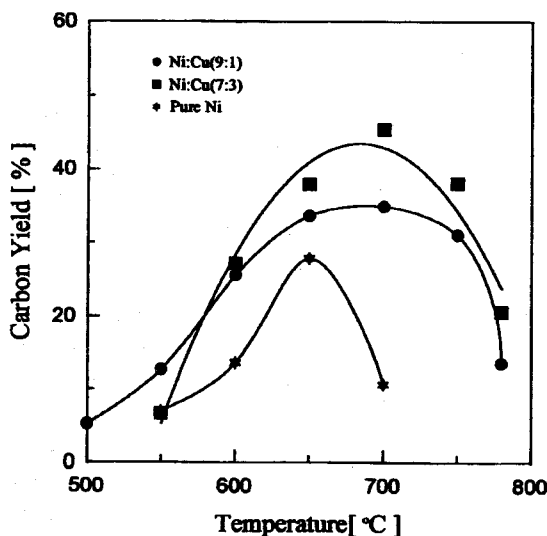


Fig. 3. Effect of temperature on carbon deposition yield with various catalysts using a propane: hydrogen(4:1) mixture.

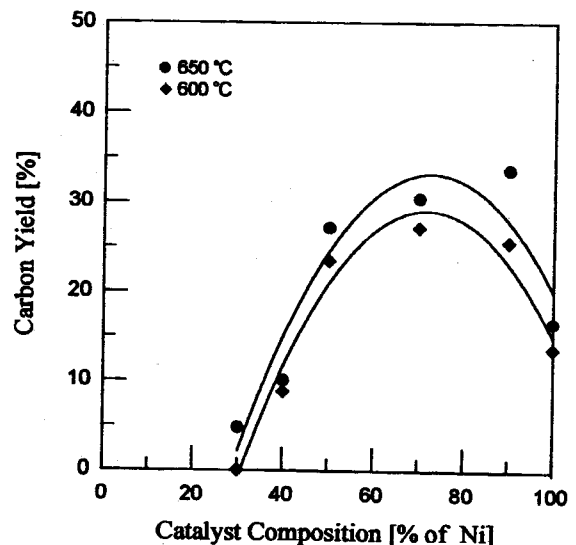


Fig. 4. Effect of catalyst composition on the yield of solid carbon produced from decomposition of propane at 600 and 650 °C.

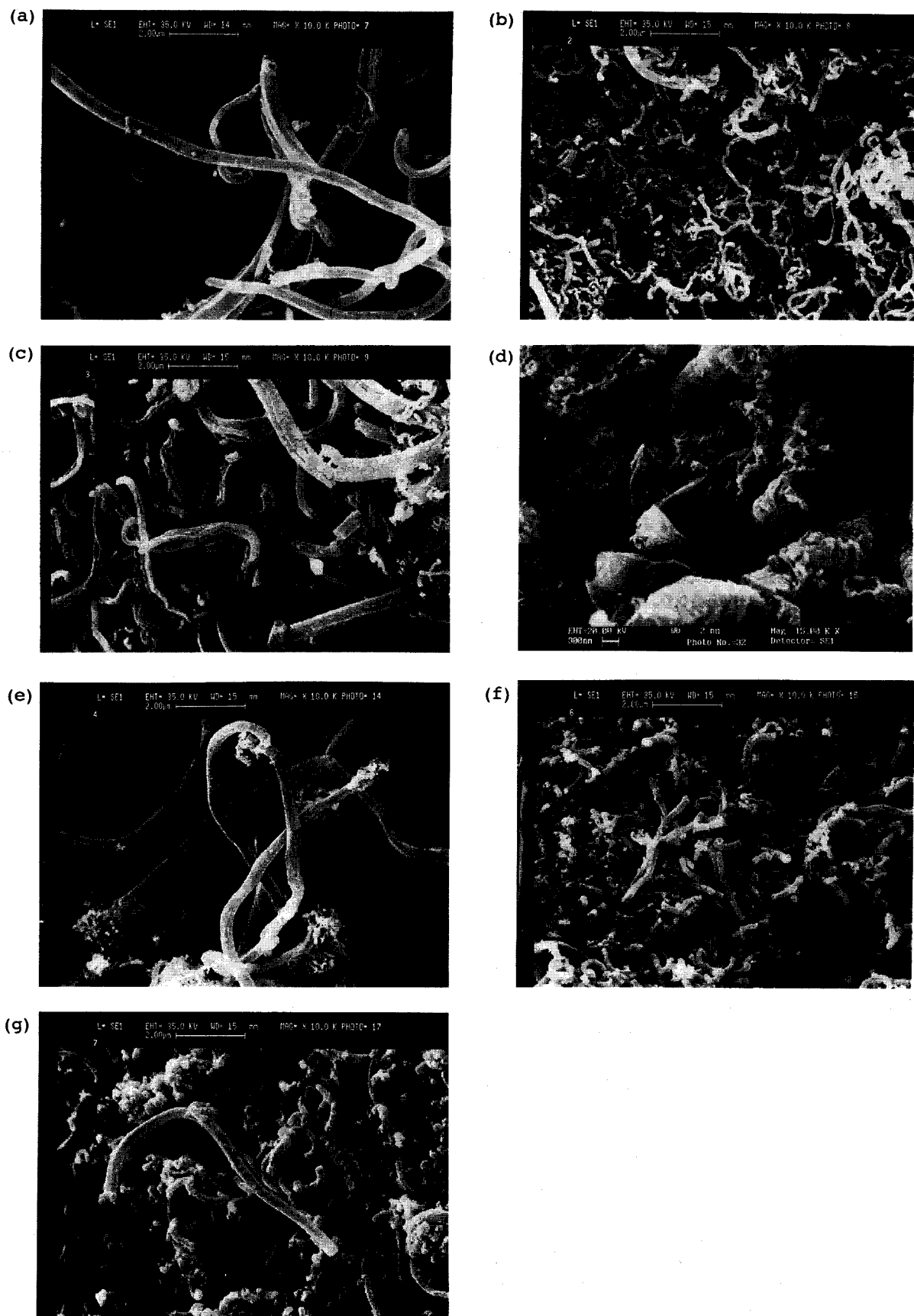


Fig. 8. SEM pictures of carbon deposits produced from the interaction of Cu-Ni and Ni catalysts with $C_3H_8-H_2(4:1)$ mixture.

(a) Ni:Cu(50:50) at 650 °C, (b) Ni:Cu(70:30) at 650 °C, (c) Ni:Cu(90:10) at 650 °C, (d) pure Ni at 650 °C, (e) Ni:Cu(70:30) at 550 °C, (f) Ni:Cu(70:30) at 600 °C, (g) Ni:Cu(70:30) at 750 °C.

℃ 부근에서 얻어졌고, 순수 Ni 촉매는 650 ℃에서 최고 수율을 보였다. 탄소수율은 촉매의 조성에 민감하였고 Ni 함량이 50-90 %인 합금 촉매에서 비교적 높은 수율이 얻어졌다.

(3) Ni:Cu(90:10)과 Ni:Cu(70:30) 촉매를 사용하여 반응온도 600-650 ℃에서 얻어진 carbon deposit이 탄소수율, 물성(비표면적 및 전기전도도) 및 섬유의 구조 측면에서 전반적으로 우수하였고, DLC의 응용에도 유리할 것으로 판단되었다.

(4) 화학증착반응에서 프로판의 전화율은 순수 Ni의 경우에는 약 57 %이었고, Ni:Cu(70:30) 촉매의 경우 약 85 %를 나타내었고, solid carbon 외에도 여러 가지 가스생성물들이 생산되었는데 그들의 선택도는 촉매의 조성에 따라 크게 다르게 나타났다. 이러한 차이점은 Cu-Ni 합금과 Ni 금속의 ensemble의 크기 차이에 따라 탄화수소가 금속 표면에 흡착되는 배열이 달라짐으로 설명하였다.

(5) 생성된 carbon deposit의 비표면적은 Cu-Ni 합금촉매에서는 약 300-400 m²/g이 얻어졌고, 순수 Ni 촉매를 사용할 때는 약 150 m²/g 수준이었다. SEM 관찰에 의하면 Cu-Ni 합금촉매에서 비교적 균일하고 가늘은 미세탄소섬유가 얻어진 반면, 순수 Ni 촉매에서는 섬유의 형태가 균일하지 않았고 직경이 상당히 굵어 비표면적이 작은 것으로 판단되었다.

(6) 생성된 carbon deposit의 전기 비저항값은 10,000 psi의 압력 하에서 촉매의 조성에 따라 0.05-0.25 Ω · cm 범위에서 변하였다. 이러한 전기 비저항값은 활성탄의 측정치보다 20배 이상 낮았고, 순수 Ni 촉매에서 얻어진 carbon deposit은 흑연과 비슷한 전기 비저항값을 나타내었다.

(7) Carbon deposit의 구조는 촉매의 조성도와 온도에 따라 영향을 받았는데, Cu-Ni 합금촉매에서 상대적으로 가늘고 균일한 미세탄소섬유를 얻을 수 있었다. Ni:Cu(70:30) 촉매에서 가장 가늘고 균일한 섬유구조를 관찰하였고 반응온도는 650 ℃가 적절하였으며, 이것은 비표면적 측정결과와 부합되었다.

감 사

본 연구는 1996년 한국과학재단의 핵심전문 연구비(과제번호: 961-1104-027-1)에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. Rodriguez, N. M.: *J. Mater. Res.*, **8**(12), 3233(1993).

2. Baker, R. T. K.: *Carbon*, **27**(3), 315(1989).
 3. Kim, M. S.: "Influence of Selected Metal Catalysts on Carbon Filament Formation", Ph.D. Thesis, Auburn University, Auburn, U. S.A.(1991).
 4. Baker, R. T. K., Barber, M. A., Harris, P. S., Feates, F. S. and Waite, R. J.: *J. Catal.*, **26**, 51(1972).
 5. Rostrup-Nielsen, J. and Trimm, D. L.: *J. Catal.*, **48**, 155(1997).
 6. Alstrup, I.: *J. Catal.*, **109**, 241(1988).
 7. Bianchini, E. C. and Lund, C. R. F.: *J. Catal.*, **117**, 455(1989).
 8. 정의남, 이학민: 제1회 탄소재료의 개발과 응용에 관한 Workshop, 충남대, 대전, 95(1995).
 9. Rodriguez, N. M., Kim, M. S., Downs, W. B. and Baker, R. T. K.: "Carbon Fibers Filaments and Composites", NATO ASI Series (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands), **177**, 541(1990).
 10. Baker, R. T. K. and Yates, D. J. C.: "Coke Formation on Metal Surfaces", ACS Symposium Series 202, 1(1982).
 11. Rodriguez, N. M., Kim, M. S. and Baker, R. T. K.: *J. Catal.*, **140**, 16(1993).
 12. Espinola, A., Miguel, P. M., Salles, M. R. and Pinto, A. R.: *Carbon*, **24**(3), 337(1986).
 13. Nishiyama, Y. and Tamai, Y.: *J. Catal.*, **33**, 98(1974).
 14. Kim, M. S., Rodriguez, N. M. and Baker, R. T. K.: *J. Catal.*, **131**, 60(1991).
 15. Kim, M. S., Rodriguez, N. M. and Baker, R. T. K.: "Synthesis and Properties of Advanced Catalytic Materials", (Iglesia, E., Thomson, L., Nagak, D. and Ledmar, P. ed), Materials Research Society, **368**, 99(1995).
 16. Rodriguez, N. M.: Proc. 19th Biennial Conference on Carbon, Penn. State University, University Park, U.S.A., 67(1989).
 17. Kim, M. S., Rodriguez, N. M. and Baker, R. T. K.: *J. Catal.*, **134**, 253(1992).
 18. Donnet, J.-B. and Voet, A.: "Carbon Black", Marcel Dekker, Inc. (1976).