

마이크론 금속섬유 필터에서 탄소나노튜브의 직접 성장에 의한 나노구조체 합성 및 여과성능

이동근 · 박석주^{†,*} · 박영옥* · 류정인

충남대학교 기계공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
*한국에너지기술연구원 청정시스템연구센터
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2006년 11월 10일 접수, 2007년 1월 29일 채택)

Synthesis of Nanostructures by Direct Growth of Carbon Nanotubes on Micron-sized Metal Fiber Filter and its Filtration Performance

Dong Geun Lee, Seok Joo Park^{†,*}, Young Ok Park* and Jeong In Ryu

Department of Mechanical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
Clean Energy System Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 10 November 2006; accepted 29 January 2007)

요 약

마이크론 금속섬유 필터 표면에 탄소나노튜브를 직접 합성 성장함으로써 마이크론 필터의 성능을 향상할 수 있었다. 탄소나노튜브는 합성조건에 따라 마이크론 섬유 주위를 덮는 덩굴 나노구조체 또는 섬유 사이를 연결하는 망 형상의 나노구조체로 성장하였다. 탄소나노튜브가 성장한 금속필터와 탄소나노튜브가 성장하지 않은 금속필터의 여과성능을 측정하여 비교한 결과, 차압의 변화는 미미하나 여과효율은 더욱 향상되었고, 이는 탄소나노튜브가 오염 나노입자를 잡는 트랩으로 작용하였기 때문이다.

Abstract – The filtration performance of micron-sized metal fibrous filter was improved by synthesizing carbon nanotubes grown on the surface of metal fibers. The carbon nanotubes are grown with bush-like nanostructures covered around the micron-fibers or web-like nanostructures crossing between the fibers at different synthetic conditions. Filtration efficiency of CNT-metal-filter was measured and compared with the efficiency of the raw metal filter without CNTs. The developed CNT-metal-filter has higher filtration efficiency without significant difference in pressure drop compared with the conventional metal filter, which is because the carbon nanotubes function as the trap of pollutant nanoparticles.

Key words: Micron-Sized Metal Fiber Filter, Direct Growth, Nanostructure, Filtration Efficiency

1. 서 론

큰 장경비와 비표면적을 가지고 있는 탄소나노튜브는 수소저장, 가스 흡착, 여과, 분리에 적용하기 위한 새로운 재료로써 주목 받고 있다[1]. 지금까지 탄소나노튜브의 합성을 직접적으로 기공체 제조에 활용한 예는 전 세계적으로 아주 미미한 수준이다. 단지, 합성된 탄소나노튜브를 마이크론 필터 상에 여과 부착하여 탄소나노튜브 멤브레인을 제작한 예가 있다. Walters 등[2]은 평면상에 배열한 탄소나노튜브로 멤브레인을 만들었다. 배열한 탄소나노튜브 멤브레인을 만들기 위하여 자기장 안에서 탄소나노튜브를 부유한 후 여과하여 제조하였다. Vander Wal 등[3]과 Johnson 등[4]은 금속 메시에

탄소나노튜브를 직접적으로 합성한 가능성 금속 메쉬를 제조하였다. 이러한 접근 방법은 탄소나노튜브의 dispersion, deposition, binding 같은 공정을 단축하였다. Srivastava 등[5]은 석유의 중탄소나 물에서 마이크로 스케일 또는 나노 스케일의 함유물을 제거할 수 있는 탄소나노튜브 필터를 개발하였다. 탄소나노튜브 필터는 900에서 튜브 형상의 석영 몰드 안에서 벤젠과 페로센 혼합물을 분무하여 만들었다. 탄소나노튜브 필터는 탄소나노튜브로만 만들어졌기 때문에 차압은 매우 높고 크기를 확대 하는데 한계가 있다. Shimoda 등[6]은 유리 지지체 표면에서 자기조립에 의하여 일축 배열한 단일벽 탄소나노튜브 다발을 구성한 멤브레인 형성을 연구하였다.

차압 크기가 동일한 섬유 직경이 서로 다른 필터들의 여과효율은 섬유 직경이 작을수록 증가를 한다[7]. 따라서 마이크론 필터에 나노섬유를 코팅할 경우, 필터의 여과효율은 필터의 투과성에 큰 변

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@kier.re.kr

화 없이 개선할 수 있다. Graham 등[8]은 전기방사법을 사용하여 마이크론 필터에 나노섬유를 코팅하여 필터의 성능을 향상하였으나 나노섬유의 직경을 수십 나노미터로 줄이는 데에는 한계가 있다.

본 연구에서 마이크론 금속섬유 필터에 탄소나노튜브를 직접 합성하였고 마이크론 섬유상에 성장한 탄소나노튜브의 구조를 관찰하였다. 일반적인 마이크론 금속섬유 필터에 직접적인 탄소나노튜브의 합성을 통한 새로운 필터 미디어로써 응용을 시도하였다. 탄소나노튜브의 지지체로 금속섬유 필터를 사용하였을 때, 수소 가스를 이용하여 금속섬유 표면을 환원한 후, 금속섬유 표면을 활성화한 촉매부위에서 직접적으로 탄소나노튜브를 합성하기 때문에 금속섬유 표면은 금속 촉매 나노입자의 증착과정이 필요 없다.

2. 실험

금속섬유 필터 상에 탄소나노튜브로 이루어진 기공체를 만들기 위한 실험을 수행하였다. 금속 필터(BEKAER, BEKIPORr ST 7CL4)는 316L 스테인리스 스틸 섬유로 이루어진 금속섬유 소결필터이다. Fig. 1에서와 같이 탄소나노튜브 합성의 지지체로 사용한 금속 필터는 직경 12 μm 의 스테인리스 스틸 섬유로 이루어진 부직포 매트릭스의 마이크론 기공 구조를 보이고 금속섬유 표면에는 빗살 모양의 결 경계(grain boundary)들이 존재하는 것을 볼 수 있다. 금속섬유들은 바인더를 첨가하지 않고 층층이 불규칙하게 포개진 상태에서 서로 소결 결합하였다.

상기 금속섬유 필터는 화학기상증착 장치 내에 장착하여 반응온도 600 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건에서 6 min 동안 아르곤 가스 1,000 sccm을 공급

하면서 동시에 수소 가스 유량을 200, 400, 600 sccm 증가하면서 금속섬유 필터 표면을 환원 처리한 후, 아세틸렌 가스를 추가로 공급하면서 탄소나노튜브를 합성하였다. 탄소나노튜브의 합성 후 아르곤 가스 분위기에서 상온까지 냉각하였다.

탄소나노튜브를 합성한 금속섬유 필터의 차압과 여과 특성을 분석하기 위한 실험을 수행하였다. 필터의 차압과 여과 특성을 분석하기 위하여 분무 입자발생기(atomization aerosol generator; TSI 3079), 확산 건조기, 필터 홀더, 차압계, DMA(differential mobility analyzer; TSI 3081), UCPC(ultra condensational particle counter; TSI 3025A)로 구성된 필터 시험 시스템을 사용하였다. 시험에 사용한 시험 입자는 0.2 M의 염화나트륨 수용액을 분무 입자발생기에 채워 염화나트륨 액적을 분무 발생한 후, 확산 건조기를 거쳐 액적의 수분을 처리하여 입자만 공급 사용하였다. 시험 입자의 입경에 따른 수농도 분포는 필터 홀더 입·출구에서 DMA와 UCPC를 사용하여 측정하였으며, 그 결과로부터 여과 효율을 계측하였다.

마이크론 필터에 성장한 탄소나노튜브의 형상과 탄소나노튜브 기공층으로 포함한 NaCl 입자의 유형과 탄소나노튜브의 형상은 SEM(scanning electron microscope; HITACHI S-4700)으로 촬영하였으며, 탄소나노튜브의 구조와 결정을 자세히 조사하기 위하여 탄소나노튜브가 성장한 금속 필터를 알코올이 채워져 있는 시약병에 담근 후 1일 동안 초음파로 금속섬유 필터에서 탄소나노튜브를 분리하였다. 그 후 탄소나노튜브가 혼합된 알코올을 TEM 그리드에 떨어트린 후 FE-TEM(field emission transmission electron microscope; FEI Technai G2 F30 S-TWIN)으로 관찰하였다.

3. 결 과

Fig. 2는 마이크론 금속필터 상에 탄소나노튜브 기공층이 성장한 SEM 사진을 보여준다. 성장한 탄소나노튜브는 기존의 마이크론 금속필터의 마이크론 크기의 기공을 막지 않고 유지한 상태에서 금속섬유 주위에 bush-like 또는 금속섬유 사이를 연결하는 web-like 모양의 탄소나노튜브가 나노구조를 형성하고 있음을 알 수 있다. 성장한 bush-like 탄소나노튜브의 밀도는 성긴 수준으로 탄소나노튜브 사이에 나노기공이 형성함을 알 수 있으며, 이는 나노 크기의 오염 물질을 포집 제거하는데 효과적으로 작용할 것으로 기대한다. 합성 조건은 Table 1에 나타난 바와 같이 아르곤 가스 1 slm, 아세틸렌 가스 10 sccm, 합성시간 6 min, 합성온도 600 $^{\circ}\text{C}$ 일 때 수소 가스를 200, 400, 600 sccm 공급하면서 탄소나노튜브를 합성하였다. Fig. 2(a)는 수소 가스를 200 sccm 공급할 때 탄소나노튜브를 합성한 것으로 금속섬유 주위에 bush-like 탄소나노튜브가 성장하였으며, 탄소나노튜브의 성장 층이 촘촘하지 않아 나노 오염입자는 탄소나노튜브로 형성한 나노기공에 도달하여 쉽게 포집 제거되리라 기대한다. Fig. 2(b)에서는 수소 가스를 400 sccm 공급할 때 모습으로 필터 전반에 걸쳐서 마이크론 금속섬유 사이를 연결하는 web-like 탄소나노튜브로 성장하였다. 하지만 수소 가스를 600 sccm 공급하였을 때는 Fig. 2(c)에서와 같이 web-like 탄소나노튜브가 줄어드는 것을 볼 수 있다.

수소 가스 유량을 200, 400, 600 sccm으로 증가하면서 316 L 스테인리스 스틸 메쉬 표면을 환원처리 한 Park과 Lee[9]에 의하면, 수소 가스 유량이 200 sccm인 경우 면 격자(faceted lattice) 형상의 촉매점(catalytic site)들을 생성하였다. 그러나 수소 가스 유량이 400

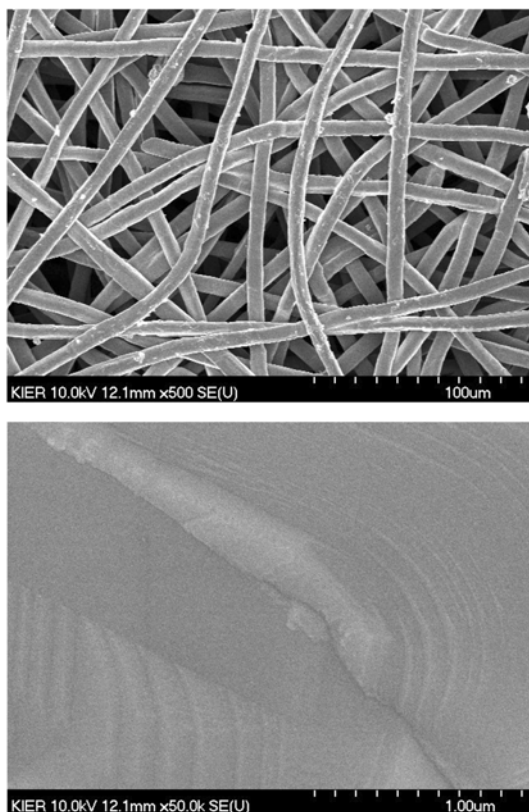


Fig. 1. SEM images of the micron-fibrous metal filter and its nascent surface.

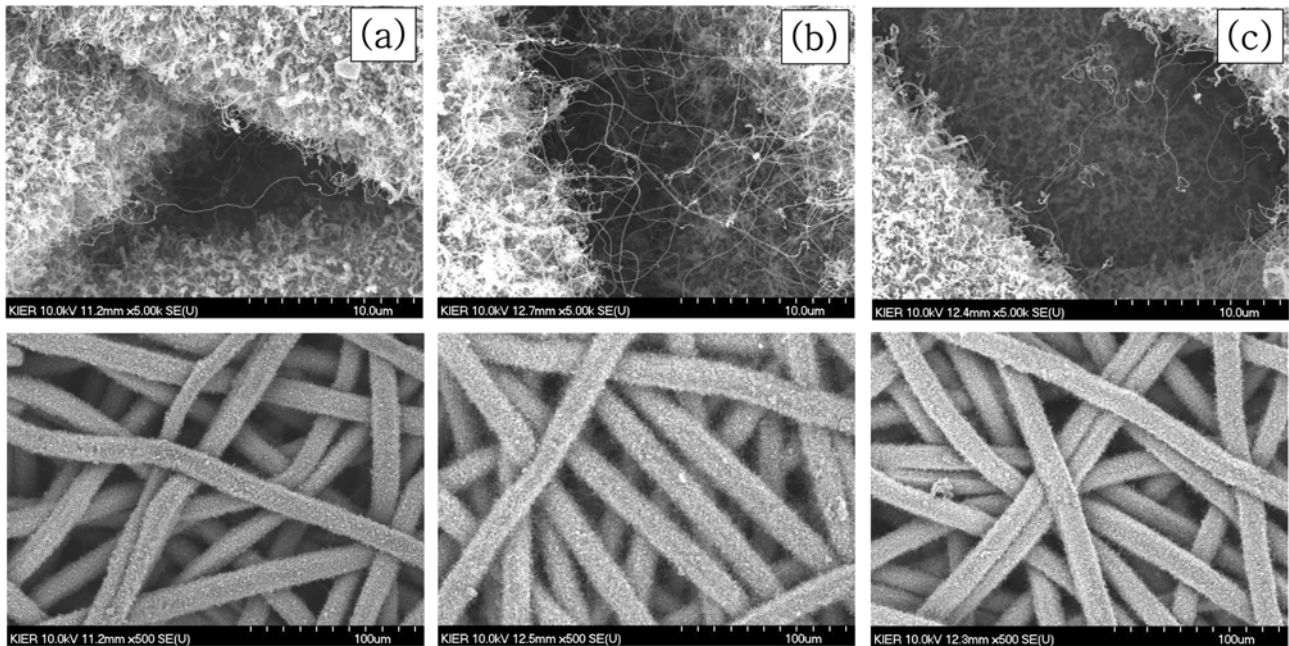


Fig. 2. SEM images of CNTs grown directly onto micron-fibers along H_2 gas of the different flow rates, (a) 200 sccm, (b) 400 sccm and (c) 600 sccm.

Table 1. Synthesis condition for CNT-growth on the metal filters

$Q_{C_2H_2}$ (sccm ^a)	Q_{H_2} (sccm)	Q_{Ar} (slm ^b)	T_s (°C)	t_s (min)	SEM image
10	200	1	600	6	Fig. 2(a)
10	400	1	600	6	Fig. 2(b)
10	600	1	600	6	Fig. 2(c)
5	400	1	600	6	Fig. 3(a)
10	400	5	600	6	Fig. 3(b)
10	400	1	700	6	Fig. 3(c)
10	400	1	600	3	Fig. 3(d)

^asccm means standard cubic centimeter per minute

^bslm means standard cubic liter per minute

sccm으로 증가함에 따라 구 형상의 큰 촉매입자들과 작은 촉매입자들이 이중 모드(bi-mode) 분포를 생성하였으며, 수소 가스 유량이 600 sccm으로 더 증가함에 따라 촉매입자들의 수는 더 증가하는 경향을 보였다.

Table 1에서 web-like 형상의 마이크로 기공체로 성장한 Fig. 2(b) 경우의 조건에서 수소 가스를 제외한 다른 시험 조건을 변화하면서 탄소나노튜브를 합성하였다. Fig. 3(a)는 아세틸렌 가스의 유량만 5 sccm로 감소하였으며 나머지 다른 조건은 Fig. 2(b)와 같다. Fig. 3(b)는 아르곤 가스의 유량을 5 slm으로 증가하였으며 나머지 조건은 2(b)와 같다. Fig. 3(c)는 합성온도를 700 °C로 증가하였고 나머지 조건은 2(b)와 같다. Fig. 3(d)는 합성시간을 3분으로 줄였으며 나머지 조건은 2(b)와 같다. Fig. 3(a)~3(c)에서와 같이 Fig. 2(b)의 합성 조건에서 아세틸렌 가스, 아르곤 가스, 합성온도를 변화하였을 경우 마이크로 금속섬유를 연결하는 web-like 탄소나노튜브가 성장하지 않았다. 심지어 금속필터의 섬유에 성장한 탄소나노튜브의 형상이 달랐다. Fig. 3(a)는 bush-like 탄소나노튜브층 위에 보풀 같은 탄소나노튜브가 성장하였다. Fig. 3(b)는 마이크로 금속섬유 주위를 고

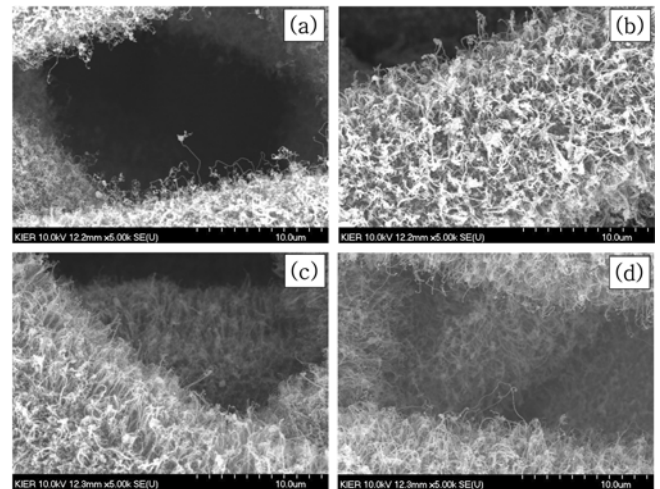


Fig. 3. SEM images of CNTs grown directly onto micron-fibers at several conditions such as (a) the C_2H_2 flow rate of 5 sccm, (b) the Ar flow rate of 5 slm, (c) the synthesis temperature of 700 °C and (d) the synthesis time of 3 min.

운 탄소나노튜브가 뽕뽕이 덮고 있고 Fig. 3(c)는 상대적으로 조악한 탄소나노튜브가 금속섬유를 성기게 감싸고 있다. Fig. 3(d)는 합성시간이 감소하면 web-like 탄소나노튜브의 길이가 현저하게 감소하는 것을 볼 수 있지만 어떤 탄소나노튜브는 web 성장의 초기단계로써 마이크로 금속섬유 표면 위로 뻗어나가려는 잡초 형상을 하고 있다. 따라서 Table 1에 요약한 바와 같이 탄소나노튜브는 합성 조건에 따라 다양한 기공체 형상으로 마이크로 금속필터에 성장하고 Fig. 2(b) 합성 조건에서 web 마이크로 기공체로 성장하였다.

탄소나노튜브 자체의 나노특성 크기를 관찰하기 위하여 탄소나노튜브가 성장한 필터로부터 탄소나노튜브를 분리하여 TEM 사진을 촬영하였다. 탄소나노튜브를 분리하기 위하여 알코올이 채워진 비

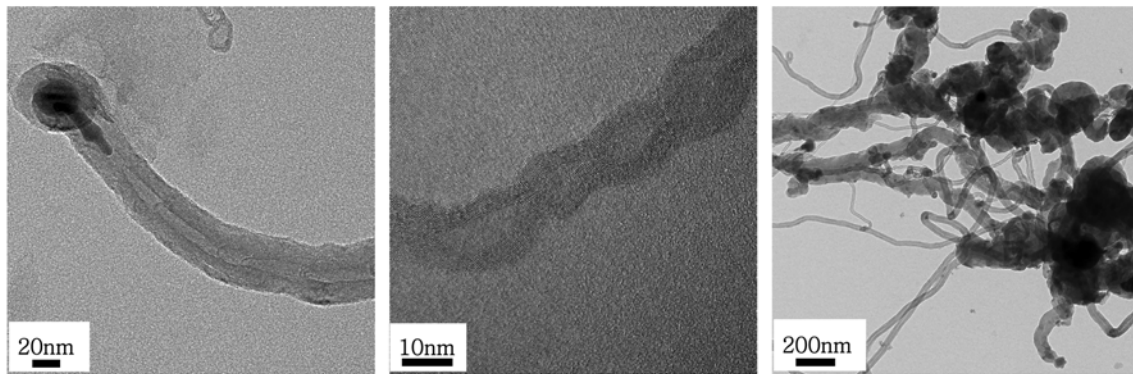


Fig. 4. TEM images of CNTs separated from the filters synthesized at the condition 'web-like CNT'.

이커 내부에 탄소나노튜브가 성장한 금속 필터의 시편을 넣고 1일 동안 초음파 세척기로 세척하였으나, 필터 표면으로부터 일부의 탄소나노튜브만을 분리하고 상당 부분의 탄소나노튜브가 필터 표면에 남아 있음을 알 수 있다. 이로부터 금속필터 상에 성장한 탄소나노튜브는 바인더의 필요 없이 필터 상에 양호한 상태로 고착하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이, 탄소나노튜브는 중간이 비어 있는 다중벽 나노튜브 형태를 보이며, 일부 탄소나노튜브의 경우 튜브 중간이나 튜브 위치에 촉매 입자가 존재하는 것을 알 수 있다. 이로부터 일부 촉매 입자들이 금속필터 표면으로부터 떨어진 것을 알 수 있다. 또한 고배율 TEM 사진으로부터 탄소나노튜브가 graphene 층으로 이루어진 다중벽을 관찰할 수 있으며, 튜브 내부에 분리층을 형성한 대나무 형태의 탄소나노튜브도 관찰할 수 있다. 탄소나노튜브의 지름은 20~50 nm이다.

Fig. 5는 금속필터와 다른 합성 조건에서 탄소나노튜브가 성장한 CNT-filter의 차압을 보여준 것이다. Raw filter는 탄소나노튜브를 합성하기 전의 차압을 보여주는 것이고 나머지는 다른 합성 조건에서 탄소나노튜브를 합성한 것으로 금속섬유 주위에 나노 기공체를 형성하였다. Web-like(reference) 탄소나노튜브를 합성한 필터의 차압은 raw filter보다 훨씬 높다. 이는 탄소나노튜브가 금속필터의 수평

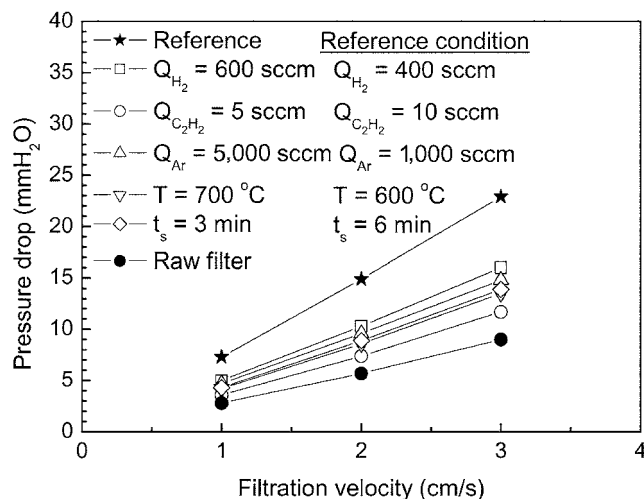


Fig. 5. Pressure drops versus filtration velocities of the filters on which the CNTs are grown at different synthesis condition.

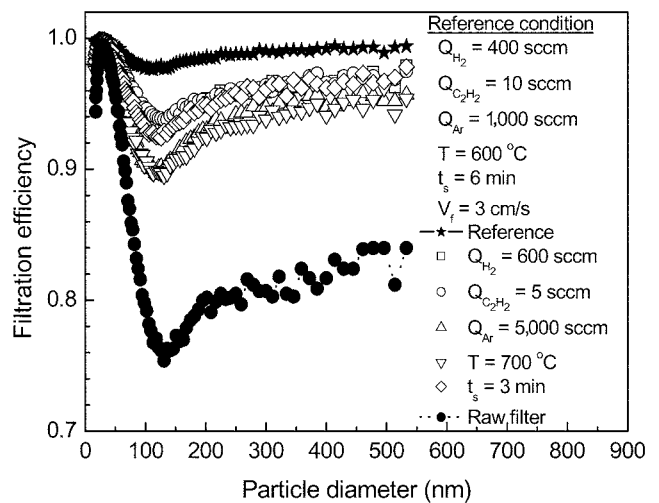


Fig. 6. Filtration efficiencies of the filters on which the CNTs are grown at different synthesis conditions.

방향뿐만 아니라 필터 내부의 수직 방향으로 금속섬유 사이를 연결하면서 촘촘히 성장하였기 때문이다. 그러나 지지체로써 더 얇은 두께의 금속필터나 더 큰 마이크로 기공의 금속필터를 사용한다면 web-like 탄소나노튜브에 의해서 만들어진 CNT-filter는 더 낮은 차압을 나타낼 것이다. 반면에 web-like 탄소나노튜브 보다는 bush-like 탄소나노튜브에 의해서 만들어진 CNT-filter의 차압이 더 낮았다. 특히 아세틸렌 가스의 유량을 더 작은 조건에서 합성한 보풀 형상을 가지고 있는 bush-like 탄소나노튜브인 Fig. 3(a)는 raw filter와 비교하여 차압 차이가 얼마 나지 않았다. 이는 아세틸렌 가스의 감소 때문에 탄소나노튜브층의 성장이 충분하지 않았기 때문이다.

Fig. 6은 raw filter와 여러 조건에서 합성한 CNT-filter의 여과효율을 비교한 것이다. 여과속도가 3 cm/s이고 입경이 130 nm인 곳에서 raw filter의 최소 여과효율은 75%로 낮다. 그러나 bush-like 탄소나노튜브가 성장한 필터의 최소 효율은 약 90% 증가하였고, web-like(reference) 탄소나노튜브가 성장한 필터는 약 98%까지 증가를 하였다. 탄소나노튜브가 성장한 필터가 더 높은 여과효율을 갖는 이유는 마이크론 필터에 성장한 탄소나노튜브가 많은 오염 입자를 포집하는 필터 매디아의 기공층으로 작용하기 때문이다.

탄소나노튜브 기공층이 성장한 금속필터 상에 시험 입자의 부착

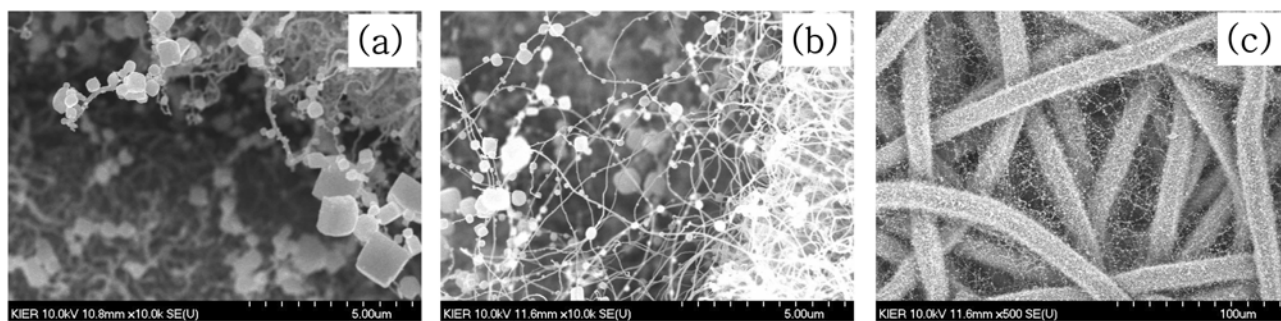


Fig. 7. SEM images of NaCl particle collected onto the filter that the CNTs are grown with (a) bush-like, (b) and (c) web-like microstructures onto the micron-fibers.

상태를 살펴보기 위하여 SEM 사진을 촬영한 결과, Fig. 7에서와 같이 큐빅 형상의 NaCl 입자들이 bush-like CNT-filter 또는 web-like CNT-filter 상에 균일하게 부착 분포하고 있음을 알 수 있고, 탄소나노튜브들이 시험 입자의 포집에 지배적으로 작용하는 것을 알 수 있다. 이로부터 탄소나노튜브 기공층이 금속필터의 여과효율을 극적으로 향상할 수 있음을 재확인할 수 있다. 일반적으로 나노 입자는 직접차단, 브라운 확산과 같은 여과 메커니즘으로 필터의 섬유에서 포집된다[10, 11]. 탄소나노튜브 다발과 같은 나노 기공체를 형성한 마이크론 섬유 주위를 유동하는 나노 입자의 여과 메커니즘은 탄소나노튜브가 성장하지 않은 마이크론 섬유 주위를 유동하는 여과 메커니즘과 다른 것을 고려해야 한다.

4. 결 론

화학기상증착 장치 내에서 수소 가스를 사용하여 마이크론 금속필터 상에 촉매 나노입자를 생성한 후, 탄소나노튜브를 합성하여 탄소나노튜브 기공체를 제조하였다. 마이크론 금속섬유 필터 상에 탄소나노튜브를 직접 합성한 경우, 마이크론 금속섬유 주위에 성장한 bush-like 탄소나노튜브 또는 금속섬유 사이를 연결하여 성장한 web-like 탄소나노튜브 같은 다양한 형태로 성장하였다. 기존 금속필터와 탄소나노튜브가 성장한 금속필터의 여과효율을 비교하여 측정한 결과, 기존 금속필터의 차압에 큰 영향을 미치지 않는 수준에서 탄소나노튜브가 성장한 마이크론 금속필터의 여과효율을 상당히 향상할 수 있음을 확인하였다.

결론적으로 금속섬유 필터의 표면을 환원 처리하여 활성화한 나노촉매입자와 그 촉매입자로부터 탄소나노튜브를 성장함으로써 기존의 마이크론 기공체와 나노 기공체 양쪽의 장점인 높은 투과율과 높은 여과효율을 공유한 새로운 개념의 입자상물질 제거용 필터 기공체를 제조할 수 있다.

참고문헌

1. Park, C., Engel, E. S., Crowe, A., Gilbert, T. R. and Rodriguez, N. M., "Use of Carbon Nanofibers in the Removal of Organic Solvents From Water," *Langmuir* **16**(21), 8050-8056(2000).
2. Walters, D. A., Casavant, M. J., Qin, X. C., Huffman, C. B., Boul, P. J., Ericson, L. M., Haroz, E. H., O'Connell, M. J., Smith, K., Colbert, D. T. and Smalley, R. E., "In-plane-aligned Membranes of Carbon Nanotubes," *Chem. Phys. Lett.* **338**(1), 14-20 (2001).
3. Vander Wal, R. L. and Hall, L. J., "Carbon Nanotube Synthesis Upon Stainless Steel Meshes," *Carbon* **41**(4), 659-672(2003).
4. Johnson, D. F., Craft, B. J. and Jaffe, S. M., "Adhered Supported Carbon Nanotubes," *J. Nanopart. Res.* **3**(1), 63-71(2001).
5. Srivastava, A., Srivastava, O. N., Talapatra, S., Vajtai, R. and Ajayan, P. M., "Carbon Nanotube Filters," *Nature Mater* **3**(9), 610-614(2004).
6. Shimoda, H., Fleming, L., Horton, K. and Zhou, O., "Formation of Macroscopically Ordered Carbon Nanotube Membranes by Self-assembly," *Physica B* **323**(1-4), 135-136(2002).
7. Hinds, W. C., "Aerosol Technology : Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles A Wiley-Interscience Publication," JOHN WILEY & SONS(1982).
8. Graham, K., Ouyang, M., Raether, T., Grafe, T., McDonald, B. and Knauf, P., "Advances in Filtration and Separation Technology," Proceedings of the American Filtration and Separation Society 16, paper 1 session 14(2002).
9. Park, S. J. and Lee, D. G., "A Study on the Growth Morphology of VGCF Nano-Materials by Acetylene Pyrolysis over Stainless Steel Catalyst- Effect of Reduction Pretreatment and Hydrogen Supply," *Kor. Chem. Eng. Res.* **44**(6), 563-571(2006).
10. Friedlander, S. K., "Smoke, Dust, and Haze, Fundamentals of Aerosol Dynamics," OXFORD UNIVERSITY PRESS(2000).
11. Brown, R. C., "Air Filtration, An Integrated Approach to the Theory and Applications of Fibrous Filters," PERGAMON PRESS (1993).