

탄화수소가스 열분해법에 의한 탄소나노입자 생성에 있어서 수소의 영향에 관한 연구

김 수 형[†]

부산대학교 나노과학기술대 나노시스템공정공학과
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30번지
(2008년 8월 11일 접수, 2008년 8월 21일 채택)

Effect of Hydrogen Addition on the Conversion of Hydrocarbon Gas to Pyrocarbon Nanoparticles

Soo Hyung Kim[†]

Department of Nanosystem and Nanoprocess, College of Nanoscience and Nanotechnology, Pusan National University,
San 30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea
(Received 11 August 2008; accepted 21 August 2008)

요 약

본 논문에서는 탄화수소가스의 기상 열분해과정에서 생성되는 탄소나노입자의 성장을 온도의 변화에 따라 체계적으로 관찰하였다. 탄화수소가스의 열분해온도가 상승할수록 최종적 산물인 탄소나노입자의 생성율과 물리적 크기가 증가하는 것을 확인하였다. 하지만, 다양한 탄화수소가스 중에서 아세틸렌(C_2H_2)과 에틸렌(C_2H_4)의 열분해과정 비교 실험 결과 탄소나노입자 생성률이 큰 차이를 보임을 관찰하게 되었고 이것은 탄화수소가스의 열분해과정에서 생성되는 수소의 영향이 아닐까 가정하게 되었다. 이러한 탄화수소의 열분해과정에서 수소의 역할을 규명하기 위해서 아세틸렌가스의 열분해과정에 정밀하게 제어된 양의 수소를 주입하면서 탄소나노입자의 생성을 실시간으로 모니터링한 결과 수소의 주입이 탄소나노입자의 생성 및 성장을 억제하는 역할을 함을 관찰하였다. 결국 탄화수소가스의 열분해과정에서 적절하게 수소의 양을 제어한다면 최종적으로 생성되는 탄소나노입자의 크기를 제어할 수 있을 것이다.

Abstract – With the assistance of thermal pyrolysis process for hydrocarbon gases, the formation and growth of particulate carbon was systematically investigated as a function of temperature in the gas phase. The yield and average size of pyrocarbon particles were found to increase with increasing pyrolysis temperature. The difference in the yield of carbon particles generated by pyrolyzing acetylene and ethylene gas posed a question about the role of hydrogen in the pyrolysis of hydrocarbon gases. In order to reveal the role of hydrogen, controlled amount of hydrogen was added to the acetylene pyrolysis, and then hydrogen addition was observed to suppress the formation and growth of carbon particles. One can control the size of pyrocarbon particles by controlling the hydrogen gas addition.

Keywords: Pyrolysis, Carbon, Nanoparticles, Hydrogen, Acetylene

1. 서 론

기상공정에서 탄소입자의 성장에 관한 연구는 연소화학, 화학공정, 환경 및 대기화학 뿐만 아니라 블랙카본, 카본코팅 공정들의 상용화 응용분야에까지 다양하게 연관이 되어 있는 중요한 분야이다. 특히 산업공정에서 있어서 열화학 반응시 생성된 탄소입자 혹은 코크(coke)는 반응기내부에 침착되어 절연체로 작용하기도 하고 반응성 가스관내부에서 파울링(fouling)현상을 일으키며 최종적으로는 원활한 탄화수소 가스공급의 흐름을 막기도 한다. 또한 기상에서의 화학반응으로 인한 부산물들이 뜻하지 않은 환경적인 문제를 야기시키기도 한다. 따라서 기상공정에서 탄화수소의 열화학 분해 반응

시 탄소입자의 생성 및 성장 과정을 잘 이해하고 이들을 최적의 형상, 물리/화학적 특성을 갖도록 제어하는 것은 매우 중요하다.

탄화수소의 기상 열분해 반응을 통해서 생성되는 최종산물은 가스상 및 액체상 탄화수소 결합 물질과 탄소기반 고체 물질들의 복합체로 알려져 있다[1]. 이러한 탄화수소의 기상 열분해 과정을 통해서 생성되는 물질들을 정리해보면, (i) 첫째 기상에서 탄화수소의 열분해를 통해 균일한 1차 탄소입자(primary particles)들이 균질핵성(homogeneous nucleation)되고 이들간의 활발한 응집 및 응축과정을 통해 입자상 탄소물질(soot)이 생기거나, (ii) 특정한 기저(substrate) 및 촉매물질이 없이 탄화수소 가스의 탄화작용에 의해 무정형탄소(amorphous carbon) 입자가 발생하기도 하며, 또한 (iii) 탄화수소 가스와 금속촉매 물질과의 반응에 의해 다양한 물리적 구조(예, 튜브/외이어/파이버/셸렛 등)를 갖는 촉매금속기반 탄소 나노구조 물질

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sookim@pusan.ac.kr

이 생성되기도 한다. 기상에서 탄화수소 가스의 열분해법에 의해 생성되는 탄소입자의 성장경로는 이상과 같이 다양한 반응들이 복합적으로 일어나므로 탄소나노입자의 단일 화학적 성장경로를 추정하는 것은 매우 어려우나 일반적으로 아세틸렌(acetylene) 혹은 에틸렌(ethylene) 등의 중간 매개체 물질이 중합체화(polymerization) 및 탈수소화(dehydrogenation) 과정을 거쳐 최종적인 입자상 탄소물질이 형성되는 것으로 알려져 있다[2-4].

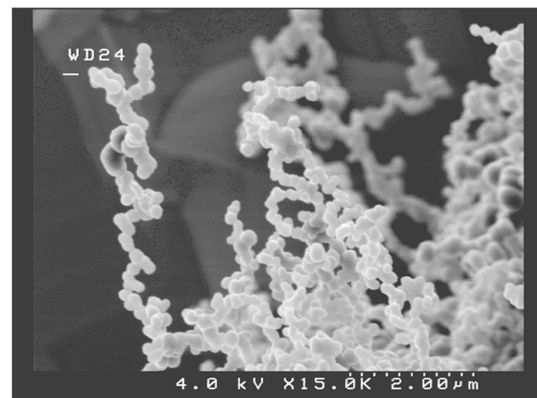
본 연구에서는 이러한 기상상 탄화수소가스 열분해 반응을 통한 탄소나노입자의 생성에서 수소가 어떠한 영향을 미치는지를 체계적으로 연구하고자 한다. 즉 열분해 반응의 핵심운전조건인 반응기 온도, 탄화수소의 종류 및 가스 공급량, 수소 첨가량 등에 따라 생성되는 탄소나노구조체 나노입자의 성장을 전기적 이동력을 이용한 이온모빌리티 입자 분석기(ion-mobility-based particle sizer)를 이용해서 분석함으로써 제어된 수소 첨가량에 따라 탄소나노입자의 생성에 어떠한 영향을 미치는지 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

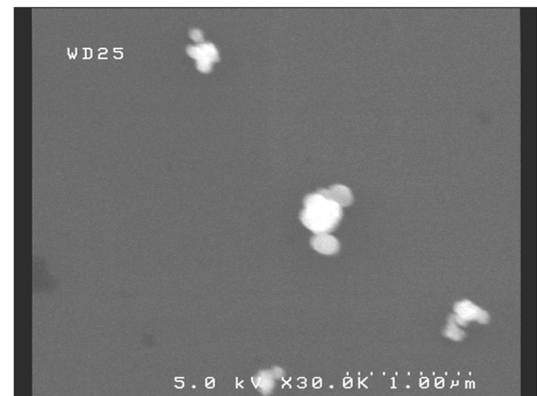
아세틸렌 30 sccm과 질소 1500 sccm이 고온로 내부에 놓여진 Quartz 반응기(직경 2.5 cm, 길이 60 cm)를 통해 다양한 온도에서 열분해 과정을 거치도록 했다. 탄화수소가스의 열분해 과정에서 수소의 역할을 규명하기 위하여 수소가스를 약 ~200 sccm까지 변화시키며 탄화수소 가스 열분해과정에 투입하였다. 우선적으로 이온모빌리티 입자분포 측정기(differential mobility particle sizer, DMPS)를 사용하여 탄화수소가스의 열분해 과정에서 온도, 첨가 수소량 등에 따라 변화되어 생성되는 탄소나노입자의 크기분포를 실시간으로 측정하였다. 여기서 DMPS는 입자의 전기적 이동도(electrical mobility)를 이용하여 동일한 전기적 이동도를 갖는 입자를 분류해내는 전기적 입자 분류기(diffrenetail mobility analyzer, DMA) 시스템과 응축입자계수기(condensation nucleus counter, CNC)로 구성되어 있다. 탄화수소가스의 열분해 과정을 통해 생성된 탄소입자는 입자중화기(Po-210)을 거쳐 DMA내부로 유입되고 이때 전기적 하전을 띄고 있는 탄소입자는 전기적 인력(electrostatic attraction)과 저항력(drag force)의 균형에 의해 동일한 전기적 이동도를 갖는 입자들만 슬릿(slot)을 빠져 나와 연결된 응축입자계수기를 통해 카운트되어 실시간으로 주어진 전기적 이동도(즉, 입자크기)별 입자농도 정보를 얻게 되고 이상과 같은 과정을 다양한 전기적 이동도에 따라 반복함으로써 실시간 입자크기분포를 구할 수 있게 된다[5, 6]. 또한 기상상에서 성장한 탄소나노입자를 샘플링하기 위하여 전기집진기를 사용하였다. 전기집진기의 전극상(TSI, Model 3089)에 실리콘기판(1 cm×1 cm)을 부착하고 하전된 탄소입자가 전기집진기 내부에 생성된 전기장에 의해 이끌려 실리콘기판상에 부착되도록 하였다. 이렇게 샘플링된 탄소나노입자의 구조 분석을 위해서 주사전자현미경(SEM) 분석을 실시하였으며 입자의 화학적 조성을 측정하기 위하여 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

아세틸렌(C_2H_2) 가스의 열분해에 의해 생성된 탄소나노입자의 형상을 Fig. 1에 주어진 바와 같이 SEM을 이용하여 관찰하였다. 전기집진기내에 설치된 실리콘기판상에 탄소나노입자를 약 30분간 부



(a)



(b)

Fig. 1. SEM images of pyrocarbon particles sampled for (a) 30 min and (b) 30 sec (Experimental conditions: 30 sccm C_2H_2 in 1500 sccm N_2 at $T=1,000^\circ C$)

착하였고 약 200 nm의 직경을 가지는 1차 입자(primary particles)들이 응집되어 있는 형태로 관찰되었다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 전기집진기 내부에 형성된 전기장에 의해 이끌린 탄소입자들이 계속적으로 실리콘기판상에 부착되고 이미 부착되어 있던 탄소입자들과 연속적으로 샘플링되는 탄소입자들이 서로 충돌 및 중첩되면서 자연스럽게 덴드라이트(dendrite) 구조를 형성한 것으로 추측된다. 기상상에서 생성된 탄소입자들이 응집된 구조를 갖고 있는지 관찰하기 위하여 ~30초 내외의 극히 짧은 시간 동안 전기집진기를 이용한 탄소나노입자 샘플링을 한 결과 Fig. 1(b)에 나타난 바와 같이 1차 입자들이 거의 응집되지 않은 분리된 상태로 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 결국 이것은 탄소나노입자의 생성 및 성장 메커니즘은 생성된 탄소입자들간의 충돌보다는 탄화수소가스의 열분해과정에서 생성되는 중간 탄화수소체(lower hydrocarbon)들이 액체-혹은 고체-탄소입자(liquid-or solid-like carbon particles) 상에 표면응축과정을 통해서 주로 이루지는 것임을 간접적으로 나타내준다.

아세틸렌 열분해에 의해 생성된 탄소나노입자의 화학적 조성을 알아보기 위해 FTIR 분석을 수행하였다. Fig. 2에 보이는 바와 같이 $2,853$, $2,924$, $3,024\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 신호가 관찰되었고 이것은 벤젠(C_6H_6) 물질과 일치하는 것으로 나타났다. 이외의 강한 신호 peak들은 기상상에 포함되어 있는 수분과 이산화탄소에서 나온 것으로 추측된다. 아세틸렌 열분해 반응에서 벤젠의 형성과정은 Palmer와 Dormish(1964)[1]에 의해서 다음과 같이 제안되었다.

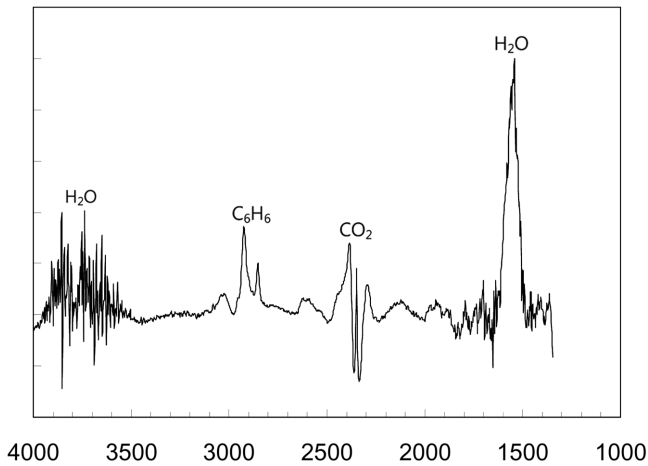


Fig. 2. FTIR spectrum of carbon particles pyrolyzed at 1,000 °C

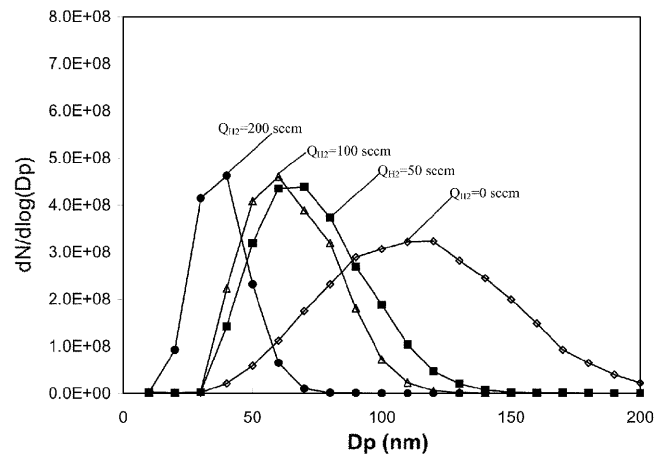


Fig. 4. The evolution of pyrocarbon particle size distributions as a function of hydrogen amount added [Experimental conditions: 30 sccm C₂H₂, 1,500 sccm N₂, T=1,000 °C].

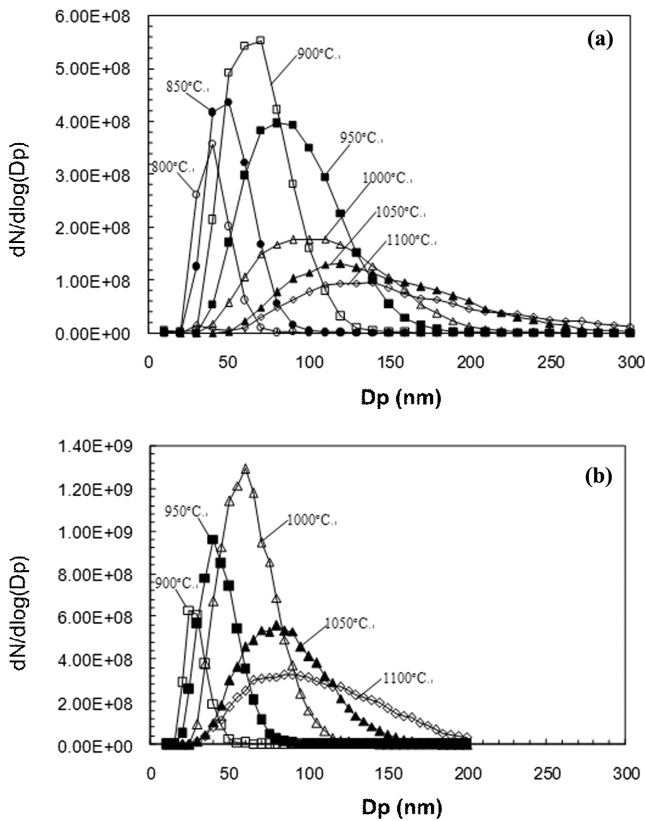
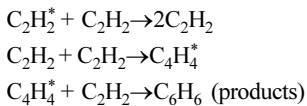


Fig. 3. Evolution of pyrocarbon particle size distributions as a function of temperature for the pyrolysis of (a) C₂H₂ and (b) C₂H₄.



탄소나노입자 크기분포가 온도의 변화에 어떠한 영향을 받는지 알아보기 위해서 Fig. 3에 보이는 바와 같이 DMPS 측정을 수행하였다. 아세틸렌 및 에틸렌 가스의 경우 열분해 온도가 증가할수록 생성되는 탄소입자의 평균크기가 더욱 커지는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 3(a)와 3(b)를 자세히 비교해보면 동일한 열분해 온도에서 아세틸렌에 의해서 생성된 탄소입자의 평균크기가 에틸렌에 의해 생성

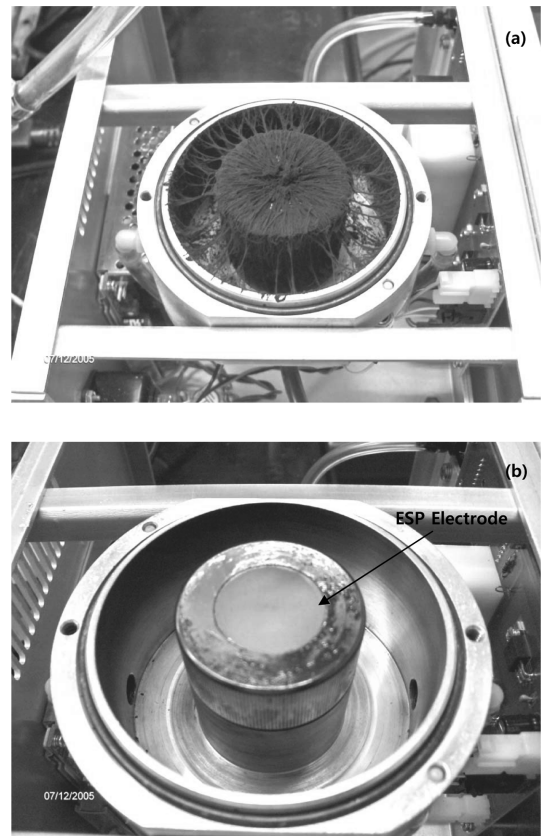


Fig. 5. The picture of the resulting pyrocarbon particles deposited on ESP electrode for 30 min (a) before and (b) after 100 sccm hydrogen addition to the pyrolysis of 30 sccm C₂H₂ in 1,500 sccm nitrogen carrier gas at 1,000 °C.

된 탄소입자의 평균크기보다 더욱 큰 것을 볼 수 있다. 이것은 아마도 에틸렌 가스의 열분해 공정에서 탈수소화 과정(dehydrogenation process)으로 탄소입자 혹은 중간 탄화수소체의 형성이 억제되었기 때문으로 추측된다.

이러한 탄화수소 가스의 열분해과정에서 수소의 역할을 구체적으로 규명하기 위해서 우리는 아세틸렌의 열분해 과정에 제어된 양의

수소를 첨가하며 탄화수소입자의 성장 과정을 DMPS를 이용하여 관찰하였다. Fig. 4에 고정된 온도 1,000 °C에서 열분해 되는 아세틸렌 가스(30 sccm)에 약 0~200 sccm 까지의 수소 양을 다양하게 변화시키며 첨가하였을 때 탄소나노입자의 크기분포를 측정한 결과를 나타내었다. 아세틸렌의 열분해과정에서 첨가된 수소의 양을 증가시킬수록 분명하게 탄소나노입자의 크기가 현저하게 감소되는 것을 관찰할 수 있다. 즉 수소가 전혀 첨가되지 않은 아세틸렌 가스 열분해 과정을 통해 형성된 탄소나노입자의 평균크기는 ~120 nm 정도였으나 수소가 50, 100, 200 sccm의 양으로 첨가되자 탄소나노입자의 평균크기는 각각 70, 60, 40 nm로 줄어드는 것을 확인하게 될 수 있다. 결국 탄화수소 가스의 열분해과정에서 과잉의 수소는 탄소나노입자의 성장을 억제하는 역할을 한다는 앞서 제기된 우리의 가정(hypothesis)를 증명해준다.

이상과 같은 DMPS 측정결과의 유효성을 간단하게 입증하기 위해서 우리는 앞서와 동일한 실험조건(즉, 아세틸렌: 30 sccm, 열분해온도: 1,000 °C)에서 수소를 첨가하지 않은 경우와 수소 100 sccm을 첨가한 경우에 생성된 탄소나노입자를 약 30분간 전기집진기의 극판상에 부착시켜 샘플링해 보았다. 아세틸렌 열분해과정에 수소를 전혀 넣지 않았을 때는 Fig. 5(a)에 보이는 바와 같이 응집된 탄소나노입자들이 전기집진기의 극판상에 밀집된 형태로 부착되어 있는 것을 볼 수 있으나, 수소를 ~100 sccm 첨가하였을 때는 Fig. 5(b)에 보이는 바와 같이 마치 액체 같은 탄소나노입자(liquid-like carbon nanoparticles)들이 박막의 형태를 이루며 전기집진기의 극판상에 부착되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 결국 탄화수소 열분해 과정에서 수소는 탄소나노입자 생성 및 성장을 억제하는 작용을 하는 것을 나타내준다.

4. 결 론

본 논문에서는 탄화수소 가스의 열분해 반응을 통해 형성되는 탄소나노입자의 성장에 있어서 수소의 역할을 규명하고자 한 연구를 기술하였다. 탄화수소 가스의 열분해 과정에서 초기에 생성된 1차

입자(primary particles)상에 다양한 중간 탄화수소 생성물이 응축되면서 탄소나노입자가 성장한다. 탄화수소의 열분해과정에서 반응온도의 증가는 최종 탄소나노입자 생성량을 증가시킨다. 하지만 여기에서 수소는 탄소입자 핵의 생성에는 큰 영향을 주지 못하는 것 같고 오히려 중간 탄화수소 생성물(lower hydrocarbon)을 방해하고 그들을 기체화함으로써 고체상의 탄소입자 생성 및 성장을 억제하는 역할을 한다. 따라서 탄화수소의 열분해 과정에 첨가되는 수소량을 정밀 제어함으로써 기능성 탄소나노입자의 크기 및 생성량 제어 등에 응용 가능할 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. Parmer, H. B. and Dormish, F. L., "The Kinetics of Decomposition of Acetylene in the 1,500°K Region," *J. Phys. Chem.*, **68**(6), 1553-1560(1964).
2. Harris, S. J. and Weiner, A. M., "Chemical Kinetics of Soot Particle Growth," *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **36**, 31-52(1985).
3. Silcocks, C. G., "The Kinetics of the Thermal Polymerization of Acetylene," *Proc. R. Soc. London Ser.*, **242**, 411-429(1957).
4. Fincke, J. R., Anderson, R. P., Hyde, T. A. and Detering, B. A., "Plasma Pyrolysis of Methane to Hydrogen and Carbon Black," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1425-1435(2002).
5. Knutson, E. O. and Whitby, K. T., "Aerosol Classification by Electrical Mobility: Apparatus, Theory, and Applications," *J. Aerosol Sci.*, **6**, 443-451(1975).
6. Kim, S. H., Woo, K. S., Liu, B. Y. H. and Zachariah, M. R., "Method of Measuring the Charge Distribution of Nanosized Aerosols," *J. Colloid Interface Sci.*, **282**, 46-57(2005).