

유동층 반응기 희박상 내 탄소나노튜브 응집체의 크기 및 형상 측정

김성원[†]

한국교통대학교 화공신소재고분자공학부
27469 충청북도 충주시 대학로 50

(2017년 6월 2일 접수, 2017년 7월 17일 수정본 제출, 2017년 7월 18일 채택)

Measurement of Carbon Nanotube Agglomerates Size and Shape in Dilute Phase of a Fluidized Bed

Sung Won Kim[†]

School of Chemical and Material Engineering, Korea National University of Transportation, 50, Daehak-ro, Chungju, Chungbuk, 27469, Korea
(Received 2 June 2017; Received in revised form 17 July 2017; accepted 18 July 2017)

요 약

CNT 유동층 반응기(내경 0.15 m, 높이 2.6 m) 희박상 내 CNT 입자(평균입도 291 μm , 벌크밀도 72.9 kg/m^3)의 거동을 확인하기 위해 레이저 슬릿광 형상 측정법을 이용하여, CNT 응집체의 크기 및 형태를 측정하였다. 기포유동층 조건에서 CNT 반응기 내 축방향 고체체류량 분포는 하부 농후상과 상부 희박상을 갖는 S자 형태를 보였다. 기체 유속이 증가할수록 비산되는 CNT 응집체의 Heywood 직경과 Feret 직경이 증가하였고, 응집체 내 CNT 입자수가 증가하였다. 또한, 기체의 유속이 증가할수록 CNT 응집체의 종횡비는 증가하고, 원형도는 감소하였다. CNT 응집체의 원마도와 견고도는 기체의 유속이 증가할수록 감소하였다. 응집체의 형상 분석 정보에 기반한 희박상 내 응집체 형성 원인을 제안하였다.

Abstract – Size and shape of carbon nanotube (CNT) agglomerates in the dilute phase of a bubbling fluidized bed (0.15 m i.d. \times 2.6 m high) have been determined by the laser sheet technique. Axial solid holdup distribution of the CNT particles showed S curve with dense phase and dilute phase in bubbling fluidization regime. Heywood diameter and Feret diameter of the CNT agglomerates in the dilute phase of bubbling fluidized bed increased with increasing gas velocity. The CNT particle number in the agglomerates increased with increasing of gas velocity. Aspect ratio increased and circularity, roundness and solidity decreased with increasing of gas velocity. A possible mechanism of agglomerates formation was proposed based on the obtained information.

Key words: Carbon nanotube, Fluidized bed, Agglomerate, Visualization, Shape

1. 서 론

21세기를 선도해갈 미래의 기술로서 인식되는 나노기술 분야 중 새로운 물질의 구현과 산업적 응용성에 있어 가장 크게 각광을 받고 있는 분야는 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes; CNT)이다. CNT는 1991년 Iijima[1]에 의해 발견된 이후 뛰어난 물성 및 나노미터 스케일의 형태적 특징 때문에 차세대 나노 테크놀로지를 선도하는 가장 중요한 재료 중의 하나로서 새로운 기술혁명을 몰고 올 차세대 핵심 신소재로 큰 기대를 받고 있다[2]. CNT 합성기술에는 electric arc

discharge, laser ablation, Chemical vapor deposition (CVD) 등의 방법들이 있다[3]. 다양한 CNT 합성기술 중, 유동층을 활용한 catalytic chemical vapor deposition (CCVD) 방법은 분말상태의 촉매입자를 사용하여 반응 비표면적이 상당히 큰 장점이 있어, 일반 촉매기판을 이용한 CCVD 대비 상업화에 유리한 면이 있다. 또한, 유동층 반응기는 열전달 및 물질전달 효율이 크므로, 균일한 품질의 CNT 합성에 유리하며 연소공정이 가능하여 대량생산이 가능한 방법으로 평가된다[4].

일반적인 유동층 반응기 대비 CNT 유동층 반응기의 가장 큰 특징은 촉매에서 CNT가 성장함에 따라 내부 유동입자의 크기가 증가하고 밀도는 급격히 감소하므로, 기존에 알려진 일정한 물성의 입자로 반응기 내부 유동 상태를 예측하여 반응기의 운전조건을 결정하는 것이 매우 어렵다[5]. 특히 CNT 입자는 표면적이 매우 큰 독특한 입자 물성에 의해 입자의 응집화 현상이 유발된다[5-7]. CNT 반

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kswcfb@ut.ac.kr

‡이 논문은 부경대학교 이재근 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

응기의 설계 및 운전 최적화, Scale-up을 위해서는 이러한 입자 성상 변화 및 응집체 형성에 따른 반응기 내 수력학적 특성 변화가 고려되어야 하나, 이에 대한 연구는 매우 부족한 상황이다[5]. 따라서, CNT 합성용 유동층 반응기의 설계 및 Scale-up 및 운전 최적화에 필요한 기초 자료 확보를 위해 CNT 유동층 반응기의 수력학적 특성에 대한 연구가 진행되어야 한다. 지금까지 CNT 유동층 반응기에 대한 주요 연구는 농후상 내 CNT 입자거동 측정 및 해석에 집중되어 왔다[4-7]. CNT 유동층 상부 프리보드(freeboard) 또는 희박상 내 입자의 거동은 반응기 상부에서의 반응기 설계, 열전달 및 사이클론의 설계에 대한 중요한 자료를 제공하므로, 희박상 내 CNT 입자의 수력학적 특성 및 거동에 대한 연구가 필요하나, 이에 대한 연구결과는 상대적으로 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 CNT 유동층 반응기 희박상 내 CNT 입자의 거동을 확인하기 위해, 반응기 내 입자의 수력학적 거동에 영향을 주지 않는 in-situ 방법으로서 레이저 슬릿광을 이용한 형상 측정법(Laser sheet technique for visualization)을 이용하여[8], 희박상 내 CNT 입자의 크기 및 형태를 정의하고 이로부터 입자의 거동 변이를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서 사용한 CNT 유동층 반응기의 개략도는 Fig. 1과 같다. 전체 장치는 반응기, 윈드박스(windbox), 분산판, 사이클론 등으로 구성되어 있다. 반응기의 내경은 0.15 m이고 기체 분산판 위로 높이가 2.6 m인 아크릴 관으로 구성되어 있다. 높은 유속에서 장치에서 배출되는 CNT 미립자를 포집하기 위하여 사이클론(cyclone)을 설치하였다. 포집된 CNT 입자를 저장하기 위한 포집관을 설치하였다. 유동화를 위한 기체로서 공기를 사용하였고, 공기의 유속 조절을 위해 질량 유량 제어기(mass flow controller; MFC)를 설치하였다. 기체 분산판으로 노즐 형태의 tuyser 분산판을 사용하였다. 아크릴 관에는 유동층의 압력분포 및 고체체류량을 측정하기 위하여 일정 간격으로 압력 탭이 설치되어 있다. 압력탭의 위치는 분산판 상단 1 m 지점까지 0.05 m 간격이고, 그 이상의 위치에 대해서는 0.10 m의 간격으로 탭이 설치되었다.

본 연구에서는 CNT 입자의 수력학적 특성을 파악하기 위한 층 물질로서, NanoCyl 사의 NC7000™ Multi-walled CNT 입자를 사용하였다. CNT 입자의 평균 입도는 291 μm (Particle size analyzer, la-950 V2, Horiba)이고 수 μm 에서 1200 μm 의 넓은 범위의 입도 분포를 보인다. 이러한 넓은 범위의 입도분포는 CNT 제조 이후, 입자의 취급 과정에서 나노튜브간 상호 얽힘에 의해 유발되는 것으로 추정된다. CNT 입자의 벌크밀도(bulk density)는 72.9 kg/m^3 이다.

CNT 입자의 기체유속 변화에 따른 희박상 내 유동특성을 파악하기 위하여 다음과 같은 방법으로 실험을 수행하였다. 각각의 CNT 입자 정량하여 반응기에 넣고 유동화 기체인 공기를 기체 분산판의 하단 윈드박스에 주입하였다. 주입된 공기는 기체 분산판을 통하여 입자 층으로 이동한다. 임의의 기체유속에서 층이 정상상태(steady state)에 도달하면 관 벽면에 설치된 압력탭 들을 이용하여 두 지점 사이의 차압을 측정하였다. 압력변이 측정을 위해 마노미터와 압력계(Pressure transducer)를 사용하였으며, 압력계의 경우 압력 강하 신호를 60 Hz로 측정하여 A/D 변환기를 이용하여 컴퓨터에 저장하

였다. 초기 층 물질량은 0.7 kg 으로서, 층 높이는 0.5 m에 해당한다. 본 연구의 기체 유속 범위는 0.058 m/s 부터 0.085 m/s 로서, 이는 유동층농후상으로부터 CNT 입자 비산이 시작되어 희박상 내 형상 측정 높이에 입자 도달 및 측정이 가능한 유속 영역부터 입자의 비산량이 높아 레이저 광 투과가 어려운 영역 도달 이전 까지에 해당된다.

2-2. 응집체 크기 및 형상 측정

CNT 유동층 반응기의 희박상에서 비말동반된 CNT 입자 거동 연구를 위해 Fig. 1에 나타낸 비점측식 형상 측정법인 레이저 슬릿광을 이용한 형상 추정법을 사용하였다. 완전발달 흐름 또는 희박상 영역이 형성되는 기체 분산판으로부터 1.5 m의 위치에 고속 카메라(RX100M4, Sony, Japan)를 설치하였다. 22.5 mW의 출력을 갖는 He-Ne 레이저(Model 1145, Lumentum, US) 광원에서 나오는 빛은 slit를 통과시켜 반응기 중앙에 레이저 광평면(0.08 m width \times 0.18 m high)을 형성시켰다. 고속 카메라의 해상도, 샘플링 속도(sample rate), 노출 시간(exposure time)은 350 dpi, 480 frame/s, 1000 μs 로 설정하였다. 촬영한 영상 또는 사진은 광 평면의 두께 영향 및 주변 반사된 빛의 간섭현상을 제거하기 위해 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 미국 국립표준연구소(National Institute of Standards and Technology: NIST)의 공개 소프트웨어인 Image-J [9]를 이용하여 촬영된 사진 및 동영상을 처리하였고, 이를 통해 유동층 희박상에 있는 CNT 응집체 크기 및 형상을 측정하였다. 구체적으로, Fig. 2(a) 또는 (b)와 같이 입자의 거동을 촬영하면, Image-J 프로그램 내 threshold 값을 조정하여 Fig. 2(c)와 같이 광 평면에서 멀리 있는 입자나, 반사된 입자들을 제거하였다. 이후, contrast 조절을 통하여 입자와 입자 이외 주변과 분리시킨 후(Fig. 2(d)), 경계선으로만 나타내어 입자 또는 응집체의 형상을 구체화 시켰다(Fig. 2(e)).

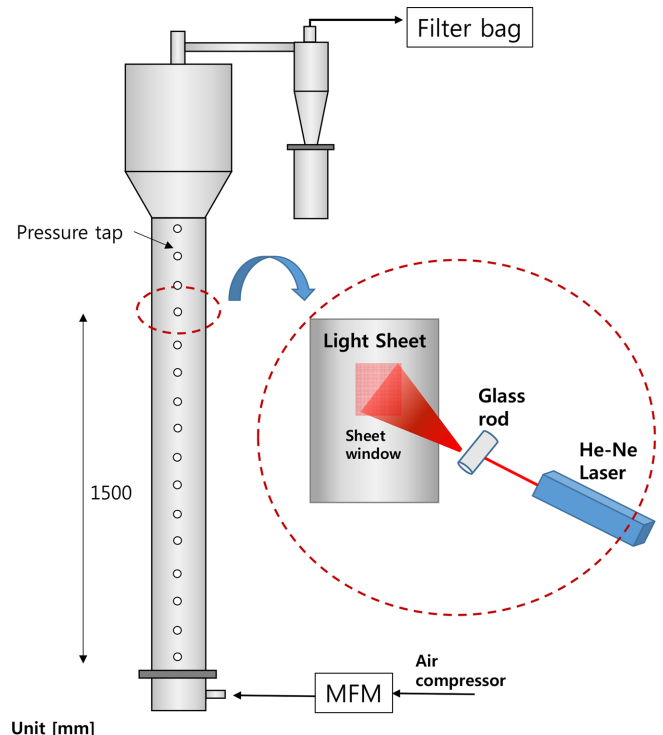


Fig. 1. Experimental apparatus and schematic diagram of laser light sheet method.

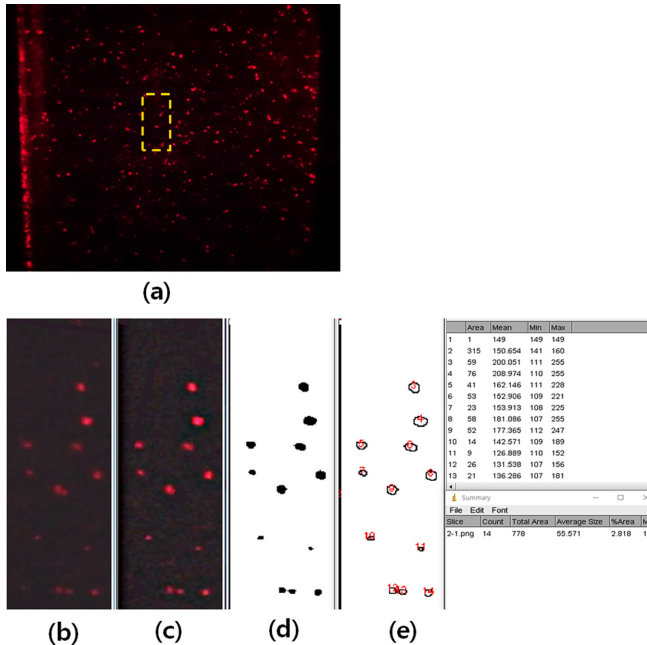


Fig. 2. Image processing of carbon nanotube aggregates: (a) original image; (b) enlarged image of agglomerates part from image (a); (c) threshold processed image; (d) contrast processed image; (e) outlined processing.

응집체의 형상 분석을 위해 다양한 정의가 사용될 수 있다. 본 연구에서는 나노입자의 응집현상을 형상화하기 다양한 형상인자를 도입한 Wang 등[8] 및 Hakim 등[10]의 연구결과를 바탕으로 CNT입자 응집체 형상을 정량화하기 위한 인자를 적용하였다. 응집체의 직경으로서 Heywood 직경과 Feret 직경을 사용하였고, 형태를 정량화하기 위해, 종횡비(Aspect ratio), 원형도(Circularity), 원마도(Roundness)와 견고도(Solidity)를 사용하였다[11]. Heywood 직경은 2차원으로 측정된 입자의 면적을 원의 면적으로 전환하여 계산된 직경을 의미하고, Feret 직경은 캘리퍼(Caliper) 직경이라고도 불리며, 입자를 사이에 둔 일정방향 평행선 간격을 의미한다. 원형도는 입자의 면적을 둘레길이의 제곱으로 나눈 값으로 대상체가 완벽한 원에서 얼마나 벗어나는가에 대한 척도이다. 원형도는 형태와 표면 거칠기에 민감하여, 값이 낮아질수록 타원체 또는 표면이 거칠어 짐을 의미한다. 원마도는 입자 모서리의 둥근 정도를 나타내는 지표로서 1에 가까울수록 원형에 가깝고, 값이 낮아질수록 장축이 긴 타원형 형태임을 의미한다. 견고도는 어떠한 형체에 대해 오목면이 없는 정도로, 1에 가까울수록 볼록 면으로만 구성되어 있음을 뜻하며, 대상체의 거칠기를 대변 한다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 기체 유속변화에 따른 CNT 입자의 축방향 고체체류량 분포를 나타내었다. 기체 유속은 기포유동층이 형성된 이후인 0.058 m/s에서 0.085 m/s 까지 증가시켰다. 초기 채워진 고체입자의 높이는 0.5 m 이었으나, 실험범위의 기체유속 증가 시, 층 높이는 0.72~0.76 m로 팽창되었다. CNT 입자의 기체유속 변화에 대한 고체체류량 분포형태는 전형적인 유동층 반응기에서 관측되는 하부 농후상과 상부 희박상을 갖는 S자 형태를 보였다. 기상유속이 증가

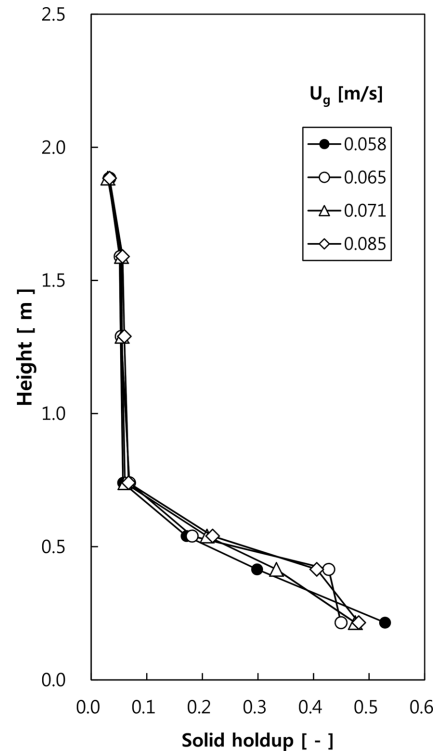


Fig. 3. Effect of gas velocity on axial CNT particle holdup distribution.

할수록 농후상의 고체체류량은 감소하였고, 농후상에서 희박상으로 고체체류량 분포 변이가 나타나는 전이영역의 고체체류량은 입자표면에 미치는 항력의 증가로 인해 증가하는 경향을 나타내었다. 반응기 상부 프리보드(Freeboard) 영역에서는 기체유속의 증가에 따른 입자의 비산량 증가로 인하여 고체체류량이 증가하였으나, 0.058 m/s에서 0.085 m/s로 증가 시, 1.5 m 부근 영역에서의 고체체류량의 변화는 0.050에서 0.057 정도로 절대값의 변화는 크지 않았다. 그러나, 층 표면 영역(0.7~1.0 m)에서 입자 비산 정도나, 입자의 뭉침 현상의 변화는 상대적으로 크게 나타남을 시각적으로 판단할 수 있었다.

Fig. 4는 기체 유속변화에 따라 비산되는 CNT 응집체의 Heywood 직경과 Feret 직경의 변화를 나타내었다. 그림에서와 같이 기체 유속이 증가할수록 비산되는 응집체의 평균 직경은 증가하였다. 또한, Feret 직경을 기준으로 유속에 따른 최대 Feret 직경은 0.058 m/s에서 0.702 mm 였으나, 0.085 m/s에서는 0.939 mm로 크게 증가되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 다중벽 CNT 입자에 대해 기포유동층 농후상 상부 전이영역에서 미분 응집체의 중간 직경(Median diameter)을 측정된 Jeong[12]의 결과(Fig. 4(a))와 일치한다. Jeong[12]은 기상유속의 증가에 대해 응집체의 직경 및 입자의 빈도수가 증가한다고 보고하였고, 전이영역의 경우, 비산 입자의 상승과 하강의 빈도수 증가가 뚜렷함을 보고하였다. 기포유동층에서 유속 증가에 따른 응집체 크기의 증가는 일차적으로 응집체에 작용하는 항력이 증가함으로써 비산되는 CNT 입자의 크기가 증가되는 것으로 판단될 수 있다. 본 연구에서 나타난 특이한 현상은 입자의 비탈돌반량이 크지 않은 기포유동층 조건에서 기체 유속이 증가할수록 비산되는 응집체의 Heywood 평균 직경이 초기 CNT 입자의 평균입도인 0.291 mm에 근접하고, Feret 직경의 경우는 평균입도보다 더 크다는 것이다. 이는 비산된 작은 CNT 입자간 강한 반데르발스 힘(van der Waals force)에 의한 상호 응집이나[13,14], 농후상에서 입자로부터 이탈되어

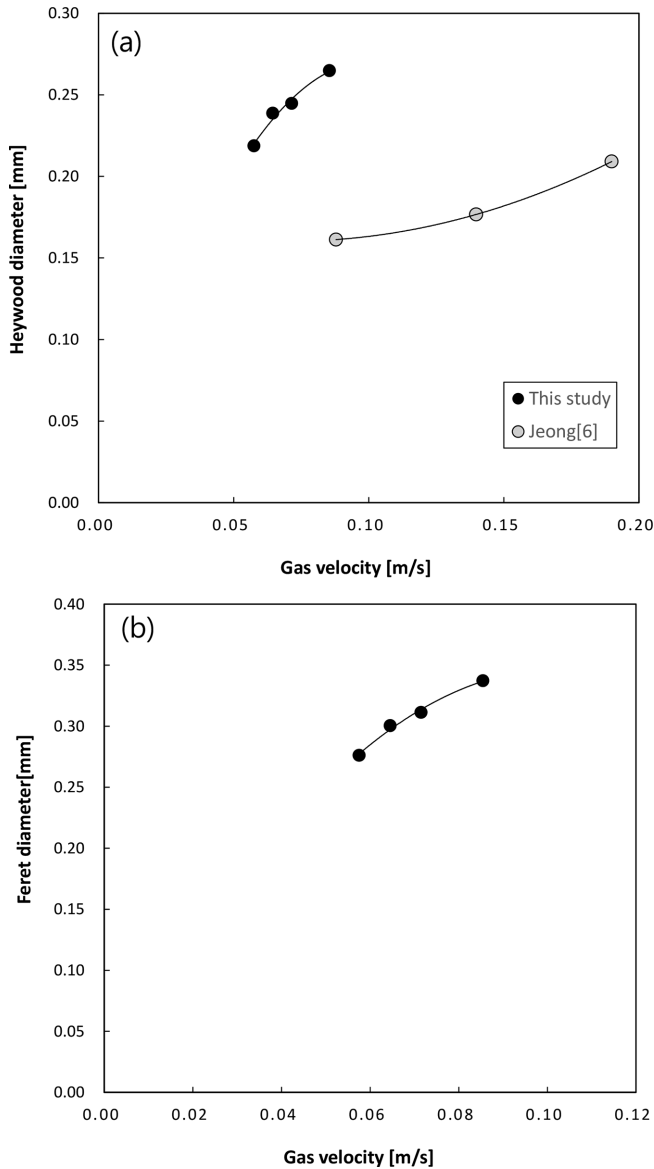


Fig. 4. Effect of gas velocity on (a) Heywood diameter and (b) Feret diameter of carbon nanotube aggregates.

비산된 나노튜브가 희박상에서 CNT 입자와 응집됨으로써 나타난 현상으로 판단된다. 이러한 응집현상은 농후상에서 관찰되는 CNT 입자의 응집현상[7]과 유사하게 희박상에서도 강화되는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 기체유속 변화에 따른 응집체 내 CNT 입자의 개수 변화를 나타내었다. CNT 입자는 주로 철 촉매 상에 탄소나노튜브가 성장하는 형태로[5], 레이저 광을 조사할 경우, 철 촉매와 탄소나노튜브의 반사 정도는 다르게 나타나므로, 응집체로 파악된 입자 내 강한 반사광을 내는 촉매의 수를 측정함으로써 초기 CNT 입자의 개수를 파악하였다. 그림에서 볼 수 있듯이, 실험 범위의 유속에서 응집체 내 발견된 CNT 입자 수는 1.03개에서 1.11개로 증가하였다. 0.058 m/s의 경우, 응집체 내 2개의 입자가 발견된 경우는 매우 적었으나 (전체 샘플 중 3%), 0.085 m/s의 경우 전체 샘플 중 응집체 내 2개의 입자가 발견된 경우는 9%였으며, 3개가 뭉친 경우도 0.3% 정도 발견되었다. 이러한 결과는 응집체 형성의 주요 원인으로 판단되는 입

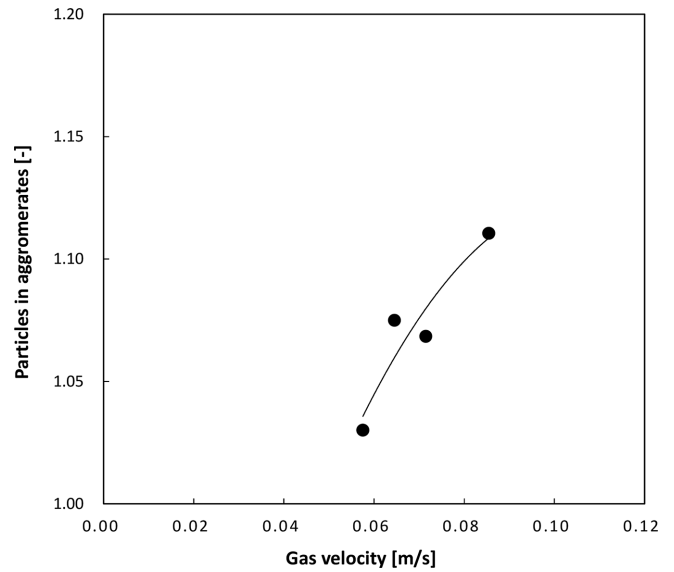


Fig. 5. Effect of gas velocity on number of carbon nanotube particles in aggregates.

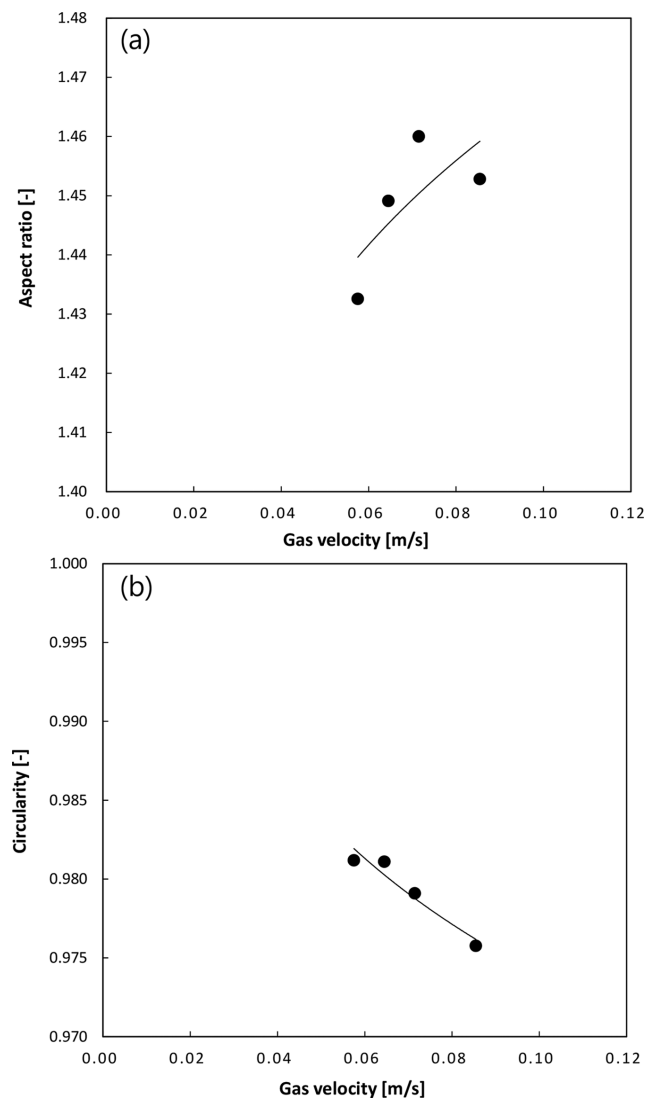


Fig. 6. Effect of gas velocity on (a) aspect ratio and (b) circularity of carbon nanotube aggregates.

자 간 결합 만으로 설명되기에는 상대적으로 응집체 내 입자 수의 증가 정도는 작음을 의미한다. 즉, 응집체 형성 원인이 Fig. 4에서 설명하였듯이, CNT 입자간 뭉침은 물론, 입자간 뭉침 이외의 다른 부분 즉, 입자로부터 이탈된 나노튜브가 CNT 입자 또는 응집체와의 얽힘에 의한 수 있음을 설명한다[8,10,15]. 본 연구에서는 실험 완료 후, 싸이클론 후단 필터로부터 배출된 입자를 회수하였고, 10 μm 미만의 입자로부터 분리된 나노튜브들이 존재함을 확인하였다. 추가적으로, 농후상에서 형성 비산된 응집체들 중 크기가 작은 응집체들은 희박상 내 랜덤워크(random walk) 거동에 따라 응집체 간 상호작용에 따라 더욱 큰 응집체로 성장 가능하며 이들 또한 기체 유속 증가에 따라 응집체 크기 증가에 기여할 것이다[8].

Fig. 6과 Fig. 7은 기체유속 변화에 따른 희박상 내 비산된 CNT 응집체의 형상 변화에 대해 나타낸 것이다. Fig. 6에 기체 유속 증가에 따른 종횡비(Aspect ratio)와 원형도(Circularity)의 변화를 나타내었다. 기체의 유속이 증가할수록 종횡비는 실험범위 내에서 1.43에서 1.46으로 증가하고, 원형도는 0.981에서 0.975로 감소하였다. 이는

CNT 입자간 상호 뭉침에 의한 것으로 파악되며, 입자끼리의 뭉침 정도의 증가는 종횡비의 증가를 시킨다. 원형도는 형태와 표면 거칠기에 민감하여, 값이 낮아질수록 타원체 또는 표면이 거칠어 짐을 의미하는데[11], 기체 유속 증가에 따른 원형도 감소라는 본 결과는 입자끼리 뭉침 이외에 응집체 크기 증가의 두번째 기여 현상인 입자에서 이탈된 나노튜브의 CNT 입자와의 얽힘 현상[15]이 증가하고 있음을 잘 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 순환유동층 희박상에서 Geldart A 입자에 대해 레이저 슬릿광을 이용하여 반구체 형태의 응집체 형성을 측정 한 Horio 등[16]의 결과와 잘 일치한다. 그러나, CNT 입자 응집체의 경우, 단순한 입자 표면적이 넓어서 발생하는 입자간 상호 인력에 추가하여 나노튜브의 얽힘과 같은 추가적인 요인에 의해, 종횡비의 변화 발생의 차이를 본 결과에서는 보이고 있다.

Fig. 7은 기체 유속 증가에 따른 원마도(Roundness)와 견고도(Solidity)의 변화를 나타내었다. 기체의 유속이 증가할수록 원마도는 0.764에서 0.743으로 감소하고, 견고도 또한, 0.943에서 0.916으로 감소하는 결과를 나타내었다. 응집체의 원마도는 모서리의 둥근 정도를 나타내고, 견고도는 응집체의 오목면이 없는 정도에 대한 지표로서 응집체의 거칠기를 나타낸다[11]. 기체 유속 증가에 따른 응집체 원마도의 감소는 유동화 전 표면에 고르게 분포한 나노튜브를 갖는 CNT 개별 입자와 달리, 기체에 의한 비산과 함께 CNT 입자간 뭉침 현상에 따라 각각의 입자 위 일부 나노튜브끼리 물리적으로 얽히며 입자들의 불균일 형태 응집체를 형성하기 때문이다. 이는 응집체 내 오목면을 형성시켜 견고도를 감소시킨다.

지금까지의 응집체 형상 분석 정보로부터 CNT 기포유동층의 농후상으로부터 희박상으로 비산되는 CNT 입자는 단일 입자 및 농후상에서 형성된 응집체이며, 기체 유속이 증가할수록 희박상에서 입자 및 작은 응집체 상호 결합 또는 입자로 이탈된 나노튜브와의 결합이 심화되어 새로운 형태의 응집체로 변화함이 예측된다. 이와 같은 입자-입자-응집체 상호 뭉침 및 새로운 응집체 형성 현상으로부터, 유동층 내 희박상 내 CNT 입자거동의 해석은 상기 다양한 뭉침 현상 및 이에 의한 응집체 형상 변화를 기반으로 이루어 져야 한다. 또한, 희박상 내 고체 입자의 평균 입도 및 형상인자가 요구되는 기체-고체 흐름 simulation 및 cyclone 설계는 물론, packet 이론[17]에 기반하여 packet 또는 응집체의 크기가 요구되는 열전달 계수 예측 및 열전달 모델 등에도 응집체 형성을 반영한 응집체 물성값에 대한 본 연구결과가 반영되어야 할 것이다.

감 사

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2017R1D1A3B03029917).

4. 결 론

CNT 유동층 반응기 희박상 내 응집체의 크기 및 형상 측정에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 기체유속 증가 시, CNT 층높이는 증가하였고, 축방향 고체체류량 분포는 하부 농후상과 상부 희박상을 갖는 S자 형태를 보였다.

(2) 기체 유속이 증가할수록 비산되는 CNT 응집체의 Heywood 직경과 Feret 직경이 증가하였고, 응집체 내 CNT 입자수가 증가하였다.

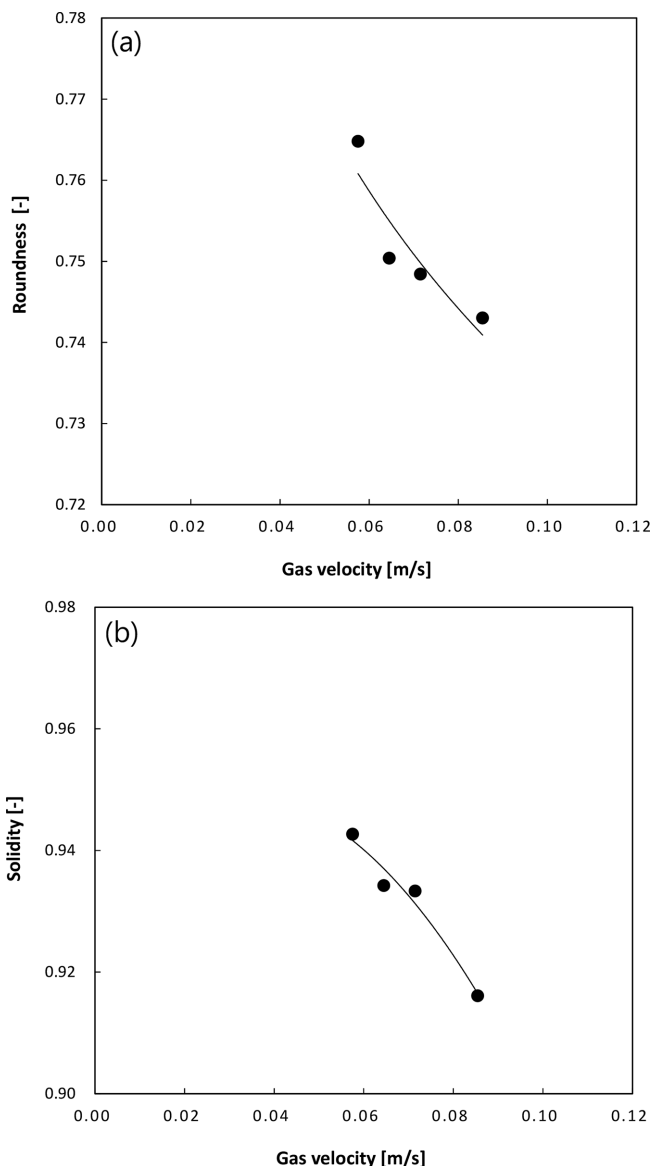


Fig. 7. Effect of gas velocity on (a) roundness and (b) solidity of carbon nanotube aggregates.

(3) 기체의 유속이 증가할수록 응집체의 종횡비는 증가하고, 원형도는 감소하였다.

(4) 기체의 유속이 증가할수록 응집체의 원마도와 견고도는 감소하였다.

(5) 응집체의 형상 분석 정보에 기반한 희박상 내 응집체 형성 원인은 CNT 입자간 상호 뭉침과 입자로부터 이탈된 나노튜브가 CNT 입자 또는 응집체와의 얽힘에 의한 것으로 예측할 수 있었다.

Reference

- Iijima, S., "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, **354**, 56-58(1991).
- Lyu, S. C., Sok, J. H. and Han, J. H., "Technical Trends of Carbon Nanotubes Growth Method," *KIC News*, **12**(4), 1-12(2009).
- Jung, S. W., "Hydrodynamic Characteristics and Synthesis of Multi-walled Carbon Nanotubes in Fluidized Beds," *Ph.D. Dissertation* (2016).
- Wang, Y., Wei, F., Luo, G., Yu, H., Gu, G., "The Large-scale Production of Carbon Nanotubes in a Nano-agglomerate Fluidized-bed Reactor," *Chem. Physics Letters*, **364**, 568-572(2002).
- Son, S. Y., Lee, D. H., Kim, S. D., Sung, S. W., Park, Y. S., Han, J. H., "Synthesis of Multi-walled Carbon Nanotube in a Gas-solid Fluidized Bed," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(5), 838-841(2006).
- Jeong, S. W., Lee, J. H., Kim, J. and Lee, D. H., "Fluidization Behaviors of Different Types of Multi-walled Carbon Nanotubes in Gas-solid Fluidized Beds," *J. Ind. Eng. Chem.*, **35**, 217-223(2016).
- Yu, H., Zhang, Q., Gu, G., Wang, Y., Luo, G. and Wei, F., "Hydrodynamics and Gas Mixing in a Carbon Nanotube Agglomerate Fluidized Bed," *AIChE J.*, **52**(12), 4110-4123(2006).
- Wang, X. S., Palero, V., Soria, J. and Rhodes, M. J., "Laser-based Planar Imaging of Nano-particle Fluidization: Part I-Determination of Aggregate Size and Shape," *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 5476-5486(2006).
- Rasband, W. W. and Image, J., U.S. National Institute of Health, Bethesda, Maryland, US.(1997) (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>).
- Hakim, L. F., Portman, J. L., Casper, M. D. and Weimer, A. W., "Aggregation Behavior of Nanoparticles in Fluidized Beds," *Powder Technol.*, **160**, 149-160(2005).
- Arai, Y., Chemistry of Powder Production, Springer Science & Business Media, US., 215-217(2012).
- Jeong, S. W., "Hydrodynamic Characteristics and Synthesis of Multi-walled Carbon Nanotubes in Fluidized Beds," *PhD Dissertation* (2015).
- Kim, S., Park, S., Kwon, J. and Ha, K., "Preparation of Electrically Conductive Composites Filled with Nickel Powder and MWCNT Fillers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(3), 410-418(2016).
- Kim, D. W. and Kim, J. S., "Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Polyurethane Nanocomposites via PPG Dispersion with MWCNTs," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(6), 703-708(2015).
- Bokobza, L., "Multiwall Carbon Nanotube Elastomeric Composites: A Review," *Polymer*, **48**(17), 4907-4920(2007).
- Horio, M. and Kuroki, H., "Three-dimensional Flow Visualization of Dilutely Dispersed Solids in Bubbling and Circulating Fluidized Beds," *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2413-2421(1994).
- Kim, S. W., Ahn, J. Y., Kim, S. D. and Lee, D. H., "Heat Transfer and Bubble Characteristics in a Fluidized Bed Heat Exchanger," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **46**(3), 399-409(2003).