

촉매의 메카노케미컬 처리가 탄소나노튜브 합성 및 전계 방출 특성에 미치는 영향

유형균, 류호진, 김광식, 오성근* 장호정**, Fumio Saito***
한국화학연구원 화학소재연구부
한양대학교 화학공학과*, 단국대학교 전자공학과**
동북대학교(일본) 다원물질과학연구소***

Mechanochemical effect of the catalyst on the preparation of carbon nanotubes and their field emission properties

Hyung Kyun Yu, Hojin Ryu, Kwang-Sik Kim, Seong-Geun Oh*,
Ho Jung Chang**, Fumio Saito***

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology
Department of Chemical Engineering, Hanyang University*
Department of Electronics Engineering, Dankook University**
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials,
Tohoku University, Japan***

1. Introduction

탄소나노튜브는 독특한 전기적, 기계적 물성으로 인해, 산업에 이용될 경우 많은 응용성을 가질 것으로 예상되는 차세대 소재이다. 따라서, 이론적인 물성 연구와 동시에 고품위의 탄소나노튜브를 합성하고 응용하는 연구가 진행되고 있다. 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로 초기에는 전기 방전법(arc discharge)과 레이저 승화법(laser ablation)이 주로 사용되었으나, 이들 합성법은 고품위의 나노튜브를 얻고자 하는 경우에는 유리하지만, 경제적 비용이 높고, 대량생산이 어려운 단점이 있다[1]. 따라서 최근에 주목하고 있는 합성법으로 촉매를 이용한 화학기상증착법(CVD, chemical vapor deposition)이 널리 이용되고 있다[2]. 여전히 형상이나 성장 제어의 문제가 있으나 위 두 가지 방법에 비해 비교적 저온에서 대량생산이 가능하고 고품위 산업화 제조 공정에서의 적용을 충분히 생각할 수 있다. 이러한 화학기상증착법에서 고려되는 성장 변수로는 가장 중요시 되는 것이 전이금속 촉매의 영향이다. 기존의 연구 결과들은 촉매의 성질이나 입자 크기가 탄소나노튜브 성장에 결정인자임을 보고하고 있다[3,4].

본 연구에서는 사용되는 철 담지촉매에서의 탄소나노튜브 성장 및 반응성 향상을 위해서 고에너지 분쇄 공정을 이용한 메카노케미컬 처리를 하였다. 고체 물질에 장시간의 분쇄과정을 거치면 입자의 세분이 일어나고 표면 자유 에너지가 증가한다. 또한 물질의 구조 변화가 생겨 입자와 입자, 입자와 인접 유체 사이의 반응에 큰 영향을 주는데 이를 메카노케미컬 효과라고 한다[5]. 이러한 효과에 기초를 두고, 촉매가 탄소나노튜브 성장에 미치는 영향을 고찰하고, 촉매의 특성을 향

상시킴을 위한 정보를 제공하였다. 또한, 각각 성장한 탄소나노튜브의 전기방출 특성에 대해 조사함으로써 특성에 미치는 인자에 대해 고찰하였다.

2. Experimental

먼저, 탄소나노튜브의 합성에 앞서 철 담지촉매를 제조하였다. 출발물질로서 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 사용하였는데, 제조는 합침법을 이용하였다. 6 mmol의 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 을 200ml의 에탄올에 용해시킨 후, 1g의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 침전시켜 분산시키고, 6시간동안 분산시켰다. 그 후 분산용액을 convection oven에서 건조시킨 후, 얻어진 분말은 다음 두가지 방법으로 취급되었다. 한 방법은 분쇄를 수반하지 않는 단순혼합으로 출발물질의 결정구조가 파괴되지 않도록 agate mortar를 이용해 혼합하였다. 다른 방법은 Mixer mill(MM200, Retsch)을 이용한 혼합분쇄로서 결정구조에 변화가 일어나도록 분쇄하면서 혼합하였다. 제조된 철 담지촉매는 결정구조 관찰을 위해 XRD가 이용되었고, 형상 분석을 위해 SEM이 이용되었다. 두가지 방법으로 제조된 각각의 촉매는 전기로에 주입되어 열화학기상증착법에 의해 탄소나노튜브를 성장시켰다. 이 때 반응공정 700°C에서 수행되었으며, 50 sccm의 H_2 를 10분간 흘려주어 촉매를 환원시킨 후, 탄소공급원으로 C_2H_2 를 1시간동안 함께 흘려주었다. 반응전후에는 촉매 및 생성물의 산화를 방지하기 위해 Ar을 흘려주었다. 합성된 탄소생성물은 형상분석을 위해 SEM과 TEM이 이용되었으며, 전기방출특성을 관찰하기 위해서 전류-전압 측정장치로서 Keithley 248과 multimeter 2000이 이용되었다.

3. Results and Discussion

X선 회절 패턴 분석을 통해서 촉매 전구체로서 사용되는 혼합물의 분쇄시간에 따른 변화를 관찰하였다. 분쇄는 120분까지 진행되었고, 이 때 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 120분에서 무질서한 상태로 변화하였으며, 회절 패턴이 나타나지 않았다. 또한 촉매 표면의 SEM 관찰 결과, 120분간 분쇄한 입자의 크기가 미분쇄 촉매에서의 입자 크기와 비교해 작아진 것을 볼 수 있었다. 이때 사용된 두 촉매를 사용하여 열화학기상증착법에 의해 탄소나노튜브를 합성하였다. Fig. 1은 미분쇄 촉매에서 성장한 탄소생성물의 SEM 사진을 보여주고 있다. 탄소생성물은 두가지 형태의 섬유물질로 나뉘는데, 하나는 200~400 nm의 직경과 1~2 μm 의 길이를 가지는 탄소나노봉(carbon nanorod)이고, 다른 생성물은 탄소나노튜브로서 10~50 nm이고, 길이가 1~10 μm 이다. 반면에 120분간 분쇄한 촉매 위에서 성장한 생성물은 대부분 탄소나노튜브로 확인되었으며, 미분쇄 촉매의 양상과 비슷하였다.

Fig. 2는 120분간 분쇄된 촉매에서 성장한 생성물의 TEM 사진을 보여주고 있다. 이때 내경이 4~6 nm인 벽이 다소 두꺼운 다중벽 나노튜브이며, 금속 입자들이 탄소나노튜브의 튜브 내부에 존재하는 형태를 보였다. 이러한 형태는 미분쇄 촉매에서 생성물에서 같은 형상이 발견되어 두 촉매 모두에서 탄소나노튜브가 생성됨이 확인되었다. 분쇄 촉매의 생성물이 미분쇄 촉매보다 균일한 이유는 분쇄를 통해서 금속염이 형태가 산화물 촉매로 전환되었으며, 촉매 입자들이 담체에 균일하게 분산되어 촉매활성점이 증가하여 탄소나노튜브의 증착이 촉진된 것으로 사료된다.

위에서 합성된 두가지 종류의 탄소 생성물의 전기적 특성을 고찰하기 위해 전기방출 특성을 조사하였다. Fig. 3은 인가전압의 함수로서 미분쇄 촉매와 120분간 분쇄된 촉매에서 제조된 생성물에 대한 방출전류를 보여준다. 120분간 분쇄한 촉매에서 합성된 생성물의 구동전압은 2.2 V/ μm 로서 미분쇄 촉매에서의 2.6 V/ μm 에 비해 낮은 값을 갖지만, 생성물의 임계전류 밀도는 120분간 분

쇄촉매에서 $5.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ 일때 $4.7 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ 로서 미분쇄 촉매의 $4.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 일때 $7.12 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ 에 비해 높은 값을 갖는다. 이는 분쇄 촉매의 탄소나노튜브 함량이 미분쇄 촉매에 비해 많이 존재하는데 기인한다. 담지 촉매의 메카노케미컬 처리를 통해 합성된 탄소나노튜브의 전기적 특성은 아크방전법이나 레이저 승화법에서 합성된 생성물과 비슷한 전계방출 특성을 가지며, 전계방출 디스플레이의 에미터 팁의 소재로 응용될 수 있다는 것을 확인하였다.

References

- [1] J. M Lambert, P. Bernier and P. M. Ajayan, *Synth. Met.*, **70**, 1475 (1995).
- [2] C. J. Lee, J. Park, J. M. Kim, Y. Huh, J. Y. Lee and K. S. No, *Chem. Phys. Lett.*, **327**, 277 (2000).
- [3] A. K. M. F. Kibria, Y. H. Mo, M. H. Yun, M. J. Kim and K. S. Nahm, *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 208 (2001).
- [4] C. Suryanaryana, *Prog. Mater. Sci.*, **46**, 1 (2001).

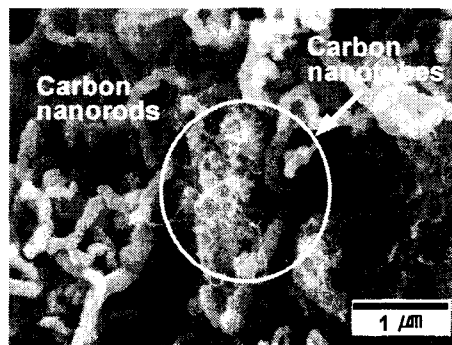


Fig. 1. SEM image of carbon product on unground catalyst by thermal CVD.

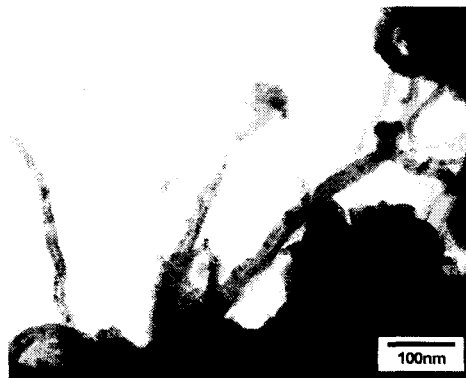


Fig. 2. TEM image of carbon nanotubes prepared in 120 min ground catalyst.

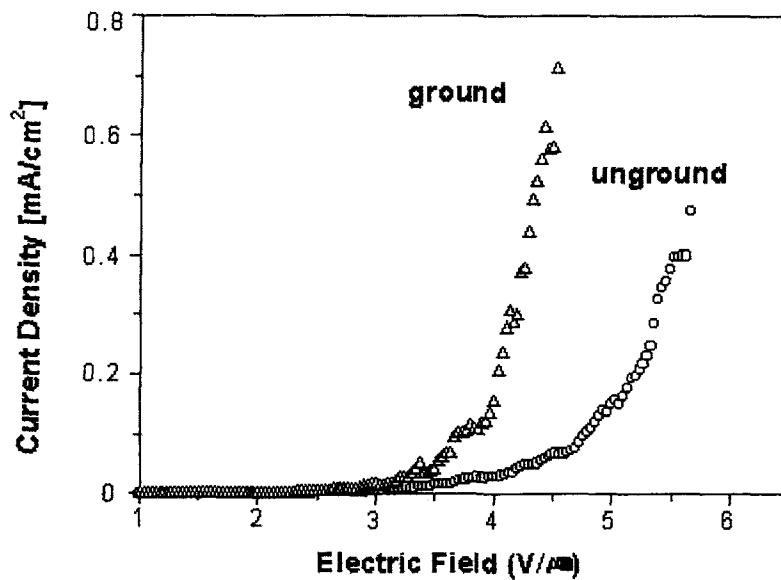


Fig. 3. Measured emission current as a function of the applied voltage for the products prepared on unground supported catalyst and 120 min ground one by thermal CVD