

촉매법으로 제조한 나노탄소섬유의 미세구조 및 전기적 특성 제어 연구

김명수 · 우원준 · 송희석 · 임연수 · 이재춘
명지대학교 세라믹화학공학과
(2000년 2월 19일 접수)

Characterization of Nanostructure and Electronic Properties of Catalytically Grown Carbon Nanofiber

Myung-Soo Kim, Won Jun Woo, Hee Suk Song, Yun Soo Lee and Jae Chun Lee
Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myoungji University, Yongin 449-728, Korea
(Received February 19, 2000)

초 록

순수한 Ni, Fe과 이들 금속에 Cu를 첨가한 합금촉매를 사용하여 여러 가지 탄소함유가스로부터 화학증착법에 의해 나노탄소섬유를 제조하고, 반응조건에 따른 생성물의 수율, 물성 및 구조를 조사하였다. 반응변수로서 원료가스의 종류, 반응온도 및 촉매의 조성을 변화시켰다. 나노탄소섬유 수율은 Ni-Cu 합금촉매에서는 $C_2H_2-H_2$, $C_2H_4-H_2$, $C_3H_8-H_2$ 의 혼합물 종류에 따라 $550\sim 650^\circ C$ 에서 최고값을 얻었고, 얻어진 섬유의 비표면적은 $20\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ 범위에서 분포하였다. $CO-H_2$ 혼합물은 Fe-Cu 합금촉매에서 빠른 증착반응을 보였고, $550^\circ C$ 에서 최고의 나노탄소섬유 수율을 나타냈으며, 비표면적은 $140\sim 170\text{ m}^2/\text{g}$ 범위에서 측정되었다. 전자파 차폐용 충전제의 중요 물성치인 전기비저항은 반응가스와 촉매의 조성에 따라 매우 민감하게 변했는데, 전체적으로 10000 psi 압력에서 $0.07\sim 1.5\ \Omega\text{cm}$ 사이에 분포하였고 합금촉매보다도 순수한 Ni로 제조된 나노탄소섬유의 전기비저항값이 낮은 경향을 보였다. SEM관찰을 통해 측정된 나노탄소섬유의 직경은 $20\sim 300\text{ nm}$ 범위이었고, 반응가스와 사용한 촉매에 따라 직선형구조 외에 꼬인 형 및 스프링 형의 나노탄소섬유를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Carbon nanofibers were prepared from the decomposition of various carbon-containing gases over pure Ni, pure Fe and their alloys with Cu. The yields, properties, and structure of carbon nanofibers obtained from the various reaction conditions were analyzed. Type of reacting gas, reaction temperature and catalyst composition were changed as the reaction variable. With Ni-Cu catalysts, the maximum yields of carbon nanofibers were obtained at temperatures between 550 and $650^\circ C$ according to the reacting gas mixtures of $C_2H_2-H_2$, $C_2H_4-H_2$ and $C_3H_8-H_2$, and the surface areas of the carbon nanofibers produced were $20\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$. In the case of $CO-H_2$ mixture, the rapid deposition of carbon nanofibers occurred with Fe-Cu catalyst and the maximum yield were obtained around $550^\circ C$ with the range of surface areas of $140\sim 170\text{ m}^2/\text{g}$. The electrical resistivity of carbon nanofiber regarded as the key property of filler for the application of electromagnetic interference shielding was very sensitive to the type of reactant gas and the catalyst composition ranging $0.07\sim 1.5\ \Omega\text{cm}$ at a pressure of 10000 psi, and the resistivity of carbon nanofibers produced over pure nickel catalyst were lower than those over alloy catalysts. SEM observation showed that the carbon nanofibers produced had the diameters ranging $20\sim 300\text{ nm}$ and the straight structure of carbon nanofibers changed into the twisted or helical conformation by the variation of reacting gas and catalyst composition.

Key words : Carbon nanofiber, Electrical resistivity, EMI(electromagnetic interference shielding)

1. 서 론

탄소구조의 새로운 발견체인 fullerene과 nanotube는 독특한 물성을 가지고 있어서 활발한 연구가 진행되고 있지만,^{1,2)} 현재 주로 사용되는 흑연전극의 arc 방전법은 높은 에너지 사용량에 비하여 소량의 생성물이 얻어지므로 제조비용이 비싸서 많은 양이 필요한 응용분야의 개발이 어렵다. 하지만 탄화수소와 일산화탄소와 같이 탄소를 함유한 가스의 화합물로부터 화학증착법(chemical vapor deposition)에 의해

얻어지는 탄소물질을 촉매입자의 작용에 의해 성장시키는 나노탄소섬유(carbon nanofiber) 및 나노탄소튜브(carbon nanotube)는 상대적으로 대량 생산이 용이하고 생산비도 저렴하다.³⁾ 여기서 촉매는 Fe, Ni, Co 및 Zn과 같은 전이금속입자가 사용되는 데, 탄소 함유가스가 촉매입자 위에서 열분해 되어 촉매의 작용으로 섬유형태로 성장하며 직경은 촉매입자의 크기에 따라 좌우되어 $5\sim 500\text{ nm}$ 로 폭넓게 분포하고 그 길이는 $5\sim 100\ \mu\text{m}$ 정도이다.^{4,5)}

이러한 촉매법에 의한 섬유형 탄소재료의 생산은 비교적

오래 전부터 사용되어 왔던 잘 확립된 탄소섬유의 제조방법이고, 얻어지는 재료는 보통 뛰어난 결정성과 순도를 지니며 특이한 화학적·물리적 특성을 나타낸다.^{4,6)} 이 방법은 주로 기상 성장 탄소섬유(VGCF, vapor-grown carbon fiber)의 제조에 사용되어 왔지만, 촉매를 적절한 기질(substrate) 위에 담지시키고 온도와 가스의 종류 등의 반응조건을 조절하면 나노탄소튜브의 제조도 가능하다.⁷⁾ 일반적으로 VGCF를 제조할 때, 반응온도에 따라 600°C 정도에서 제조되는 저온 성장법과 1000°C 이상에서 제조되는 고온 성장법으로 나뉘어진다. 고온 성장법으로 제조된 VGCF의 경우, 적절한 크기의 금속입자의 형성(nucleation)이 어렵지만, 성장속도가 빨라 섬유가 곧고 상대적으로 길어서 thickening과정을 거쳐 범용 탄소섬유와 비슷한 직경(약 10 μm)으로 제조되어 복합재 등에 사용될 수 있다.⁸⁾ 이에 비해 저온 성장법으로 제조된 VGCF에서는 적절한 크기의 금속입자의 nucleation이 용이하나, 생성된 섬유의 길이가 짧고 서로 뒤엉켜 있는 구조를 나타내고, 원료 가스 및 촉매의 사용에서 선택범위가 넓어 제조가 용이하고, 낮은 온도로 인한 에너지 비용도 저렴하여 범용 탄소섬유보다 훨씬 낮은 가격으로 제조될 수 있다.⁸⁾

나노탄소섬유는 섬유의 직경이 아주 가늘어서 외관상의 비표면적이 300 m^2/g 에 이르지만 활성화과정을 통하여 세공들을 조성하면 비표면적을 쉽게 증가시킬 수 있고, 3000°C부근의 열처리 없이도 흑연화도가 높아 전기전도성이 뛰어나고, 균일한 세공분포, 높은 탄성률과 기계적 강도를 나타낸다. 이러한 장점 등을 이용하여 촉매담체, 수 처리용 및 수소저장용 흡착제, 정전기 방지용 전도성 코팅제, 축전기(capacitor)의 분극성 전극재 등 여러 분야에 응용연구가 시도되고 있다.

전자파장해의 차폐(electromagnetic interference shielding)는 정보·통신수단의 발달에 따라 중요한 환경문제로 대두되었고, 보통 전자기기의 하우징 재료인 플라스틱에 금속입자나 섬유, 탄소섬유 및 카본블랙과 같은 도전성 충전제를 혼입하는 방식을 사용하고 있다. 전자파 차폐용 충전제는 아주 높은 필요는 없지만 전기적 도체이어야 하고, 높은 표면적을 갖는 것이 유리하다. 초기에는 전자파 차폐재료로 전기적 특성이 잘 알려진 금속재료가 사용되었지만 최근에는 금속재료에 비해 값이 싸고, 가벼운 복합재를 이용하는 추세이다.⁹⁾ 경량의 전도성 충전제로 사용되었던 범용 탄소섬유는 비표면적이 작으며, 카본블랙은 상대적으로 전기전도성이 낮아 차폐효과가 낮은 문제점을 개선하기 위하여 나노탄소튜브와 나노탄소섬유를 전자파 차폐용 충전제로 사용한 연구가 보고되었다.¹⁰⁾

따라서 본 연구에서는 비교적 큰 비표면적과 높은 전기전도성을 가져 기존의 범용 탄소섬유나 카본블랙 등의 탄소충전제보다 전자파 차폐효과가 우수할 것으로 판단되는 양질의 나노탄소섬유의 제조조건을 확립하고자 하였다. Ni, Fe

과 그들의 합금촉매를 각각 사용하여 $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-H}_2$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$ 및 CO-H_2 의 여러 가지 혼합가스로부터 화학증착법에 의해 나노탄소섬유를 제조해 보았고, 촉매조성, 온도, 반응가스 등의 실험조건을 변화시켜 가면서 반응조건에 따른 나노탄소섬유의 수율 및 미세구조, 전기적 특성을 조사해 보았다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

합금촉매의 제조를 위하여 1급 시약인 nickel nitrate, copper nitrate, iron nitrate와 ammonium bicarbonate등을 사용하였다. 화학증착 반응에서는 불활성 가스로 헬륨(99.999%)과 질소(99.99%)가 사용되었고 반응가스 혼합물로는 에틸렌(95%), 아세틸렌(95%), 프로판(가정용 LPG, 95%), 일산화탄소(순도 99.999%) 등과 수소(순도 99.999%)의 혼합물을 사용하였다. 반응 도중에 생성되는 가스의 GC(gas chromatography) 분석을 위해 헬륨(99.999%)을 운반기체로 사용하였고, GC의 불꽃이온화검출기(flame ionization detector)에는 수소(99.999%)와 공기(혼합가스)를 사용하였다. 또한, 시료들의 전기전도도 측정값을 비교하기 위해 흑연 powder (Kanto Chemical Co.), 상용 활성탄(Sowa Chemical Co.) 및 왕겨를 이용하여 제조한 활성탄을 사용하였다.

2.2. 촉매제조

공침법(coprecipitation)에 의해 순수한 Ni과 Ni에 Cu를 첨가해 조성이 서로 다른 합금촉매를 제조하였다. 각각의 조성에 대하여 필요한 nickel nitrate와 copper nitrate의 양을 계산하여 증류수에 용해시키고, ammonium bicarbonate(금속의 몰당 2.2몰의 중탄산염)를 넣어서 침전을 형성시켰다. 뜨거운 증류수로 세척하고 건조 후 분쇄시킨 다음, 소성(calcination) 및 환원의 과정을 거쳐 실온까지 질소 분위기 아래서 냉각시키고 공기를 도입하여 부동태화(passivation)시켰다. 순수한 Fe와 Cu를 첨가한 조성이 서로 다른 합금촉매를 iron nitrate와 copper nitrate 및 ammonium bicarbonate로부터 Ni-Cu 합금촉매의 경우와 동일한 방법으로 제조하였다.¹¹⁾

2.3. 화학증착반응 실험

에틸렌, 아세틸렌, 프로판 가스 및 일산화탄소는 반응가스이고 헬륨과 질소는 불활성 가스로 사용되었는데 유량은 MFC(mass flow controller)로 조정되었다. 반응을 시작하기 전에 알루미늄이나 boat에 넣은 약 100 mg의 촉매를 튜브형 전기로 내에서 500°C, 10 vol% 수소/질소 가스 분위기로 환원시켰다. Ni계 촉매의 경우 아세틸렌:수소(4:1)와 아세틸렌:수소:헬륨(4:1:20), 에틸렌:수소(4:1) 및 프로판:수소(4:1) 혼합물의 가스 조성으로 원하는 온도에서 반응을 시작하였

고, 총 유속 250~400 ml/min 범위에서 나노탄소섬유를 제조하였다. Fe계 촉매의 경우 일산화탄소:수소(4:1) 혼합물의 가스의 조성으로 반응을 시작하였고, 총 유속은 250 ml/min 이었다. 보통 2시간 혹은 3 시간 동안 반응시킨 후 반응가스를 잠그고 질소 가스를 약간씩 흘려보내면서 상온까지 냉각시킨 후, 생성된 탄소 석출물을 꺼냈다.

2.4. 분석

전체 반응시간 동안 생성된 고체상 탄소 석출물의 질량을 반응시간 동안 공급된 각각의 가스에 존재하는 탄소의 질량으로 나누어줌에 의해 평균수율을 구하였고, 부반응으로 생성되는 가스의 조성을 Gas Chromatography(DS 6200, 도남시스템)로 분석하였다. 가스생성물의 분석을 위하여 열전도도검출기(thermal conductivity detector)와 불꽃이온화검출기를 직렬로 연결해서 사용하였는데, 각종 탄화수소의 조성은 감도가 예민한 불꽃이온화검출기로, 일산화탄소와 이산화탄소 및 물의 조성은 열전도도검출기로 분석하였다. 분리용 칼럼은 capillary column(J&W Scientific의 GS-Q, 30 m × 0.542 mm)을 사용하였다.

비표면적과 세공의 크기분포는 자동흡착장치(Autosorb-1, Quantachrome사)를 사용하여 77 K에서 N₂ 가스를 흡착시켜 얻었다. 평균세공직경은 Dubinin-Astakhov(DA)식에 의해, 미세공 용적은 Dubinin-Radushkevich(DR)식을, 중간 및 거대세공의 용적은 Barrett, Joyner 및 Hallenda(BJH)식으로 부터 계산되었다.¹²⁾ 전기전도도의 측정에 사용한 장치는 자체 제작한 것으로 스테인레스강으로 된 공동의(hollow) 실린더 안에 절연체인 플라스틱 튜브를 내접시키고, 튜브와 내경이 일치하는 두 개의 스테인레스강 피스톤으로 이루어졌으며, 두 피스톤 사이의 시료의 저항값을 멀티미터(HI Tester 3220, HIOKI 사)로 측정하였다.

제조한 탄소 석출물의 미세구조를 SEM(scanning electron microscopy, Leica, Model 440)을 통하여 1~5만 배의 배율로 관찰하였는데, SEM에서 시료의 전도성을 높여 영상의 질을 개선시키기 위하여 금 코팅을 하였다. 형성된 탄소 석

출물은 반응조건에 따라 약간의 차이가 있었지만 대부분 직경이 50~300 nm 정도 되는 나노탄소섬유들로 구성되어 있었고, 무정형 탄소물질은 아주 작았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노탄소섬유 및 가스생성물의 수율

반응가스 혼합물에서의 탄소함유 가스와 수소의 혼합비는 최적이라고 알려져 있는 4:1에서 실험을 수행하였고,¹³⁾ 대표적인 합금촉매인 Ni:Cu(7:3)과 Fe:Cu(7:3)가 세 가지 탄화수소 및 일산화탄소와 각각 반응시켰을 때 온도의 변화에 따라 얻어지는 고체상 탄소 석출물의 평균수율을 Table 1에 나타내었다. 최고의 수율은 일산화탄소의 경우 550°C, 탄화수소에서는 가스에 따라 약간의 차이를 보여 아세틸렌은 500~550°C, 에틸렌은 600°C, 프로판은 650°C에서 얻어졌다. 촉매화학증착법(catalytic chemical vapor depositions)으로 얻어지는 탄소 석출물의 수율은 저온에서는 온도의 증가에 따라 증가하다가 정점을 지나 고온에서 다시 감소한다고 알려져 있고, 이러한 경향을 보이는 것은 나노탄소섬유의 성장 메커니즘으로 설명되었다.^{11,13)}

Fig. 1의 (a), (b)에 반응가스에 따라 결정된 최적의 온도에서 생성된 탄소 석출물의 평균수율을 촉매조성에 따라 나타냈다. 기존의 프로판/Ni-Cu에 대한 연구결과와 같이 순수 Ni과 Fe의 경우보다 Ni과 Fe의 조성이 50~90 wt%인 합금촉매에서 전반적으로 수율이 높았다.¹³⁾ 반응가스에 따른 탄소 석출물의 수율을 살펴보면, 탄화수소에서 일산화탄소의 경우보다 수율이 높으며, 탄화수소 내에서는 아세틸렌, 에틸렌, 프로판 순으로 보다 수율이 낮아졌다. 이는 탄소함유 가스의 상대적 안정성의 차이로 설명할 수 있는데, 안정성이 낮은 화합물은 높은 온도에서 쉽게 분해되어 탄소물질을 형성하거나, 중합반응을 일으켜 탄소재료의 전구체 역할을 하는 벤젠구조를 형성한다. 아세틸렌은 특히 불안정하여 화학증착반응에서 섬유상의 탄소 석출물과 함께 노란색의 액체(타르)가 상당히 많이 생성되어 반응기 끝 부분에 축적

Table 1. Effect of Decomposition Temperature on the Yield and Surface Area of Carbon Deposits with Various Carbon Containing Gases

Temp. (°C)	Ni:Cu(7:3)						Fe:Cu(7:3)	
	C ₂ H ₂		C ₂ H ₄		C ₃ H ₈		CO	
	Yield(%)	Surface Area (m ² /g)	Yield(%)	Surface Area (m ² /g)	Yield(%)	Surface Area (m ² /g)	Yield(%)	Surface Area (m ² /g)
450	29.6	114	-	-	-	-	2.7	60
500	43.3	121	-	-	-	-	14.6	177
550	42.6	130	23.0	61	-	-	18.2	176
600	41.0	105	32.7	156	4.9	289	11.3	105
650	-	-	24.1	206	22.3	348	-	-
700	-	-	22.6	59	16.0	164	-	-

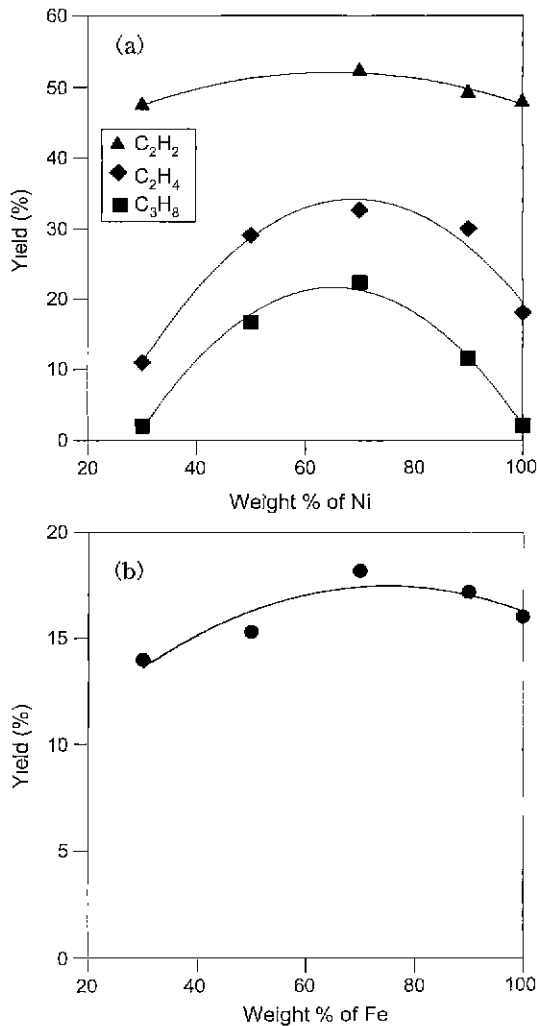


Fig. 1. Influence of catalyst composition on the yield of solid carbon from decomposition of various carbon containing gases. (a) hydrocarbons, (b) carbon monoxide.

되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 타르 및 무정형 탄소의 생성을 억제시키기 위하여 아세틸렌의 경우, 반응가스를 비활성 기체인 헬륨으로 희석시켜 화학중착반응을 수행하였다.

Table 2와 3은 위에서 언급한 최적의 반응온도에서 탄소 함유 가스 종류에 따라 얻어지는 전환율과 탄소 석출물 및 가스생성물들의 수율을 나타낸 것인데, 여기서의 수율은 화학중착반응이 정상상태가 되었다고 판단되어지는 반응시간 1 시간에서의 순간수율로서 탄소 석출물의 질량을 측정하여 얻어진 평균수율과는 다소 차이가 있다. 각각의 탄화수소 및 일산화탄소의 분해반응에 대하여 화학반응식에 관한 물질수지를 세우고 연립방정식을 풀어서 모든 생성물들의 순간 수율을 구할 수 있었다.¹¹⁾

아세틸렌의 경우 헬륨으로 희석시킨 것과 헬륨 없이 얻어진 실험결과를 비교해보았는데, 헬륨이 첨가되지 않았을 때의 순간수율이 헬륨이 첨가되었을 때보다 대략 1.5배정도

Table 2. Conversion and Yield of Various Gas Products over Ni-Cu(7:3) Catalyst Using Various Hydrocarbons

	Reacting	C ₃ H ₂		C ₂ H ₄	C ₃ H ₈
		No He	Diluted in He		
Conversion(%)		86.9	57.9	58.0	43.6
Yield (%)	CH ₄	0.3	0.3	3.5	12.1
	C ₂ H ₄	0.3	0.2	-	23.9
	C ₂ H ₆	-	-	5.5	2.3
	C ₃	-	-	0.3	-
	Solid Carbon	86.3	57.4	48.7	25.3

Table 3. Conversion and Yield of Various Gas Products over Fe-Cu(7:3) Catalyst with CO Gas

Conversion (%)	Yield(%)			
	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Solid Carbon
41.5	0.5	18.2	2.5	20.3

되었다. 이러한 50%의 증가는 앞에서 설명한 대로 타르 및 비정질(amorphous) 탄소가 생성되었다는 것을 의미하며, 헬륨을 첨가하였을 때의 수율이 Fig. 1에서의 평균수율과 차이가 거의 없는 것으로 보아, 비활성기체인 헬륨을 첨가하였을 때, 타르 및 무정형 탄소의 생성을 효과적으로 억제시킬 수 있었다고 판단되었다.

원료가스인 탄화수소의 종류에 따라 가스 생성물들의 수율이 크게 다르게 얻어졌는데, 아세틸렌의 경우 왕성한 탄소 석출물의 형성으로 인하여 가스 생성물의 수율은 메탄과 에틸렌을 합해서 0.5% 정도의 낮은 수준이었다. 하지만 에틸렌, 프로판으로 갈수록 가스생성물의 수율이 증가되었고, 생성가스도 다양하였으며 가스 생성물의 수율의 합이 각각 9.3%와 18.3%이었다. 탄화수소의 종류에 따라 가스생성물의 종류와 양이 달라지는 것은 합금촉매의 표면에서 원료가스가 흡착되어 분해될 때, 가스분자의 크기 및 금속과의 상호작용의 차이로 인하여 흡착되는 분자의 배열방법과 탄소-탄소 결합이 끊어지는 위치가 틀리는 것으로 설명할 수 있었다.¹⁴⁾ 한편 일산화탄소의 경우, 가스 생성물의 주성분은 일산화탄소이었으며, 탄소 석출물은 CO 수소화 반응(CO+H₂→C+H₂O)보다 Boudouard 반응(2CO→C+CO₂)에 의해 주로 생성되었음을 알 수 있었다.¹⁵⁾

3.2. 비표면적 및 세공 특성

Fig. 2의 (a), (b)과 Table 1에 여러 가지 반응조건에서 생산된 탄소 석출물의 비표면적을 질소 흡착에 의한 BET 방법으로 측정된 결과를 나타내었다. 전반적으로 주어진 반응가스에 대하여 탄소 석출물의 수율이 높았던 촉매의 조성 과 반응온도에서 비표면적도 크게 얻어졌다. 이 것은 수율이 높았던 촉매의 조성에서 나노탄소함유의 성장이 왕성하

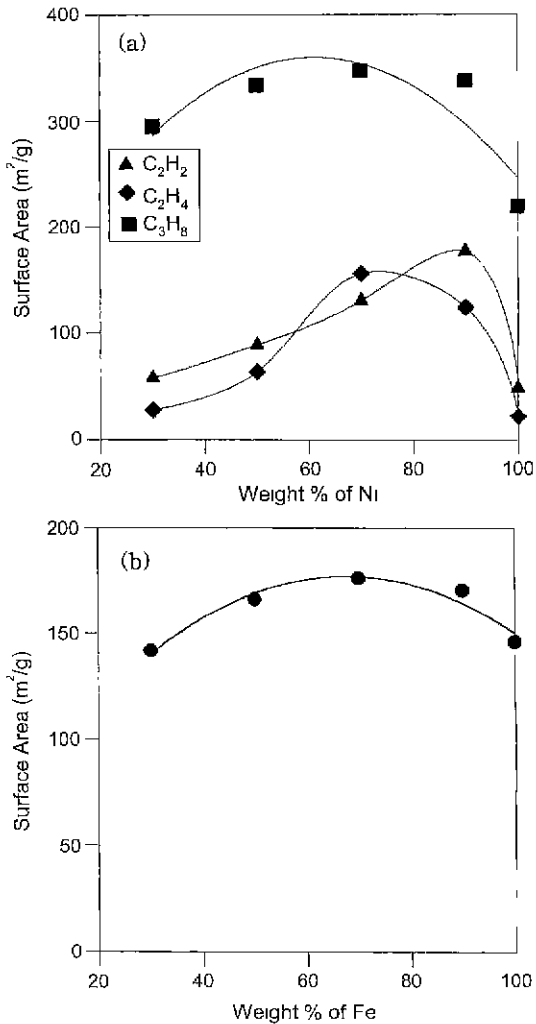


Fig. 2. Influence of catalyst composition on the surface area of carbon deposits with various carbon containing gases. (a) hydrocarbons, (b) carbon monoxide.

게 일어나 상대적으로 가늘고 긴 탄소섬유를 많이 생성하여 비표면적이 크게 얻어진 것으로 판단되었다. 반응가스의 종류에 따른 비표면적은 프로판가스에서 가장 높아 220~350 m²/g의 범위이었고, 에틸렌과 아세틸렌에서는 촉매조성에 따라 40~250 m²/g이었으며, 일산화탄소의 경우는 촉매조성에 큰 영향 없이 150 m²/g 부근에서 분포하였다. 따라서 반응가스에 따른 비표면적의 변화는 탄소 석출물의 수율과 반비례의 경향을 보였다.

아세틸렌과 에틸렌은 상대적으로 반응활성이 높기 때문에 반응기안에 섬유상 탄소 석출물과 함께 노란색의 타르와 무정형의 탄소가 생성됨을 수율의 분석에서 언급하였는데, 무정형의 탄소는 나노탄소섬유의 비표면적에도 상당한 영향을 미쳤다. Table 4에 아세틸렌 반응에서 비정질 탄소의 형성을 억제시키기 위하여 비활성기체인 헬륨으로 희석하였을 때와 에틸렌의 경우에는 반응시간을 3 시간에서 2 시간으

Table 4. Effect of He Addition and Reaction Time on the Surface Areas of Carbon Nanofibers Prepared over Various Catalysts

	Catalyst	C ₂ H ₂		C ₂ H ₄	
		Diluted in He	No He	2 hr	3 hr
Surface Area (m ² /g)	Pure Ni	138	58	42	28
	Ni:Cu(9:1)	164	89	133	64
	Ni:Cu(7:3)	246	130	202	156
	Ni:Cu(5:5)	224	177	153	124
	Ni:Cu(3:7)	100	48	53	22

로 단축시켰을 때의 비표면적의 변화를 나타내었다. 아세틸렌으로 생성된 탄소 석출물은 헬륨의 첨가로 비표면적이 1.3~2.4배 증가하였으며, 에틸렌의 경우에도 반응시간의 단축으로 비표면적이 1.2~2.4배 증가되었다. 따라서 전자파차폐용 충전제로써 유리한 조건인 큰 비표면적을 얻기 위해서는 먼저 섬유상 탄소 석출물 외에 비정질의 탄소의 생성을 최대한 배제하기 위하여 반응 중 불활성 가스를 첨가하고 반응시간을 너무 길지 않게 설정하여야 함을 알 수 있었다. 또한 더 큰 비표면적이 필요할 경우에는 나노탄소섬유를 800~900°C 온도에서 수증기나 이산화탄소로 활성화시켜 세공을 조성함으로써 쉽게 증가시킬 수 있을 것이다.¹⁶⁾

나노탄소섬유가 주성분인 탄소 석출물의 세공 특성을 조사하기 위하여, 여러 가지 반응가스에서 얻어진 시료와 활성탄 및 활성탄소섬유(ACF, activated carbon fiber)의 세공 분석자료를 Table 5에 나타내었다. 활성탄소섬유와 활성탄이 주로 직경 20 Å 이하의 미세공으로 이루어져 있는데 비하여 나노탄소섬유는 미세공에 비하여 직경 20 Å 이상의 중간 및 거대세공의 발달이 우세하였다. 나노탄소섬유의 평균 세공직경도 활성탄과 ACF보다도 더 크게 측정되었는데, 나노탄소섬유는 섬유 자체에 세공이 거의 존재하지 않고 탄소섬유들이 뒤엉켜 있는 사이 공간들이 세공의 역할을 하고 있어 미세공보다는 중간 및 거대세공이 우세한 것으로 보고되었다.^{11,17)} 프로판가스로부터 얻어진 나노탄소섬유에서 중간 및 거대세공의 발달이 두드러져서 그 용적이 1.146 cc/g 이나 되었다. 이것은 비표면적의 차이를 고려해도 다른 시료에 비하여 월등히 큰 값으로, 중간세공의 발달이 유리한 축전기(capacitor)의 분극성 전극과 같은 전기화학분야에 적용될 수 있을 것으로 생각된다.¹⁷⁾

3.3. 전기적 특성

전자파 차폐용 충전제는 전기적 도체이어야 하고 높은 표면적, 낮은 전기비저항을 갖는 것이 유리하다. 나노탄소섬유는 흑연화도가 뛰어난 섬유로서 고분자 매트릭스안에서 높은 비표면적, 낮은 전기비저항을 가진다고 알려져 있다.¹³⁾ Fig. 3에 여러 가지 반응가스에 따라 생성된 탄소 석출물의

Table 5. Pore Volume and Diameter Analysis of ACF, Activated Carbon and Carbon Nanofibers

			Surface area(m ² /g)	Micropore volume (cc/g), ~20 Å	Meso & macropore volume(cc/g), 20~2000 Å	Average pore diameter(Å)
Nanofibers from	Ni:Cu(7:3)	C ₂ H ₂	246	0.110	0.348	19.9
		C ₂ H ₄	203	0.057	0.134	17.7
		C ₃ H ₈	347	0.156	1.146	17.7
	Fe:Cu(7:3)	CO	176	0.071	0.258	17.4
Activated carbon from rice hull			393	0.444	0.052	16.4
ACF(FT 150-10)			1090	0.455	0.025	16.7

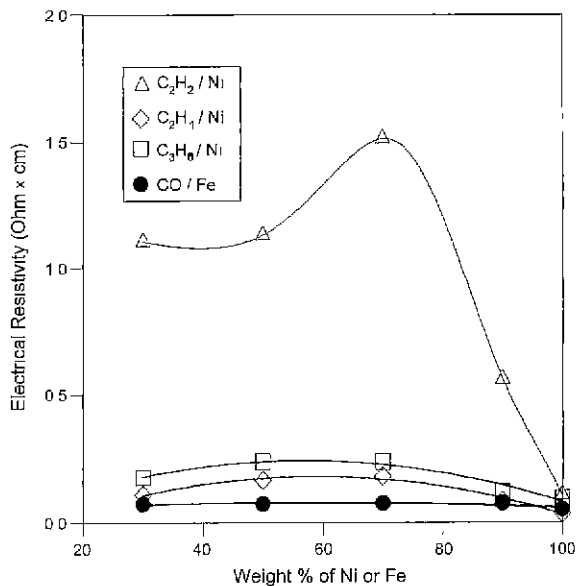


Fig. 3. Electrical resistivities of various carbon nanofibers under 10000 psi.

전기 비저항값(electrical resistivity)을 비교하였는데, 전기비저항은 반응가스와 촉매조성에 따라 민감하게 변하는 것을 알 수 있었다. 반응가스에 따라 생성된 탄소 석출물의 전기 비저항값을 비교해 보면, 전체적으로 10,000 psi 압력하에서 0.07~1.5 Ωcm 사이에 분포하였고 일산화탄소로부터 생성된 것의 전기비저항이 다른 반응가스에 비해 상대적으로 낮은 값을 가졌고, 아세틸렌의 경우 월등하게 높은 비저항값을 나타냈다. 아세틸렌에서 얻어진 나노탄소섬유가 높은 비

저항을 갖는 것은 스프링 형태의 구조가 섬유들 사이의 접촉을 어렵게 하는 것으로 판단되었다. 촉매조성의 변화에서 합금촉매에서 보다도 순수 Ni과 Fe의 경우가 전기비저항값이 낮은 경향을 보였는데, 이 것은 기존의 연구결과^{12,18)}와 일치하는 것으로 순수한 금속 촉매에서 생성된 나노탄소섬유의 직경이 크고 압력을 가했을 때 조밀한 충전층을 이루기 때문으로 해석되었다.

Table 6은 순수 Ni과 Fe로 제조된 나노탄소섬유의 전기비저항값 및 충전밀도(packing density)를 10,000 psi에서 측정하여 활성탄, 활성탄소섬유 및 흑연과 비교한 결과이다. 또한 앞에서 아세틸렌 및 에틸렌 반응에서 불활성 기체의 첨가와 반응시간을 단축함에 의해 무결정형의 탄소의 생성을 배제시켜 비표면적을 증가시켰는데, 이러한 비정질 탄소의 형성억제가 전기비저항값 및 충전밀도에 미치는 효과도 나타내었다. 순수한 Ni과 Fe으로 제조된 나노탄소섬유의 전기 비저항값은 10,000 psi에서 0.03~0.11 Ωcm 분포되어 활성탄(왕겨를 탄화/활성화하여 나노탄소섬유와 비슷한 입자크기로 분쇄한 비표면적이 약 400 m²/g인 것)의 측정값보다 50배 정도 낮았고, 일본의 Kanto사 제품인 흑연 분말보다 조금 높았다. 불활성 기체의 첨가와 반응시간의 단축은 비정질 탄소의 배제로 인하여 비저항값의 감소와 충전밀도의 증가로 나타났다.

3.4. 나노탄소섬유의 구조

Fig. 4는 Ni 및 Fe와 Cu의 5:5 합금촉매에서 반응가스에 따라 결정된 최적의 온도에서 생성된 탄소 석출물의 구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. 탄소 석출물은 대부분 직경이

Table 6. Comparison of Electrical Resistivities of Various Carbon Nanofiber with Other Materials Under 10,000 psi

	Nanofiber from						Activated carbon		Graphite
	Pure Ni					Pure Fe	from rice hull	Sowa Chem. Co.	
	C ₂ H ₂		C ₂ H ₄		C ₃ H ₈				
	Diluted in He	No He	2 hr	3hr		CO			
Electrical resistivity(Ω · cm)	0.107	0.609	0.035	0.041	0.178	0.072	5.570	0.164	0.014
Packing density(g/cm ³)	1.40	1.36	1.57	1.49	1.20	1.23	1.31	1.26	1.86

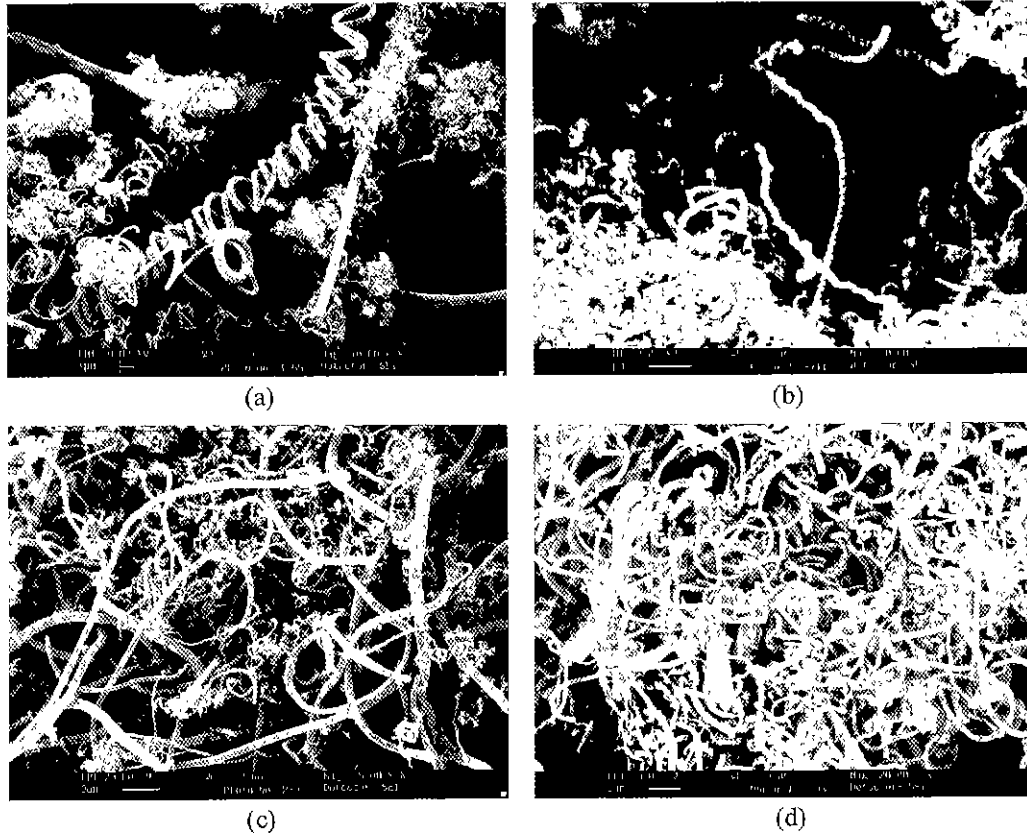


Fig. 4. SEM micrographs of carbon nanofibers prepared from various carbon containing gases. (a) $C_2H_2/Ni:Cu(5:5)$ at $550^\circ C$, (b) $C_2H_4/Hi:Cu(5:5)$ at $600^\circ C$, (c) $C_3H_8/ Ni:Cu(5:5)$ at $650^\circ C$. and (d) $CO/Fe:Cu(5:5)$ at $550^\circ C$.

50~300 nm 정도 되는 나노탄소섬유들로 구성되어 있었다. 일산화탄소의 경우 비교적 일정한 직경을 갖고, 곡선형의 나노탄소섬유를 형성하고 있었다. 프로판가스에서는 섬유의 직경이 가는 것과 굵은 것이 조합을 이루고 있었고, 굵은 것은 끈게 뻗어 있었으나 가는 것은 심한 골목을 보이고 있었다. 또한 에틸렌으로부터 생성된 나노탄소섬유는 꼬인 형, 아세틸렌으로부터 생성된 나노탄소섬유는 스프링 형태가 발달되어 있었다. 이렇게 동일한 촉매에서 반응가스의 종류에 따라 생성된 나노탄소섬유의 구조가 달라지는 것은 촉매 입자 위에서 반응가스가 분해되어 형성되는 탄소물질의 구조 및 형성속도가 달라서 나노탄소섬유의 성장 메커니즘에 영향을 미치게 되어 다양한 구조의 섬유가 얻어지는 것으로 사료되었다. 한편 Fig. 5는 아세틸렌을 반응가스로 하고 여러 가지 촉매 조성에 따라 생성된 나노탄소섬유의 구조를 비교한 것으로 순수한 Ni촉매와 Ni:Cu(5:5)에서는 스프링 형태의 섬유가 잘 발달하였고, 중간조성에서는 꼬인 형과 꼬불꼬불한 형태의 나노탄소섬유가 주로 관찰되었다.

4. 결 론

$C_2H_2-H_2$, $C_2H_4-H_2$, $C_3H_8-H_2$ 및 $CO-H_2$ 의 혼합가스로부터

순수한 Ni, Fe과 이들 금속에 Cu를 첨가한 합금촉매를 사용하여 화학증착반응을 통해 electromagnetic interference 차폐재료로 적합한 조건을 갖는 나노탄소섬유를 제조하고, 수율 및 미세구조, 전기적 특성을 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

1. Ni-Cu 합금촉매에서는 반응가스($C_2H_2:H_2$, $C_2H_4:H_2$, $C_3H_8:H_2$)의 조성이 4:1이고 $550\sim 650^\circ C$ 에서 최고의 수율을 보였고, Fe-Cu 합금촉매의 경우에는 반응가스($CO:H_2$)의 조성은 4:1이고 $550^\circ C$ 에서 최고의 수율을 나타냈다. 탄화수소에서 일산화탄소의 경우보다 수율이 높으며, 탄화수소 내에서는 아세틸렌, 에틸렌, 프로판가스 순으로 보다 수율이 낮아졌는데, 이 것은 탄소 함유 가스의 상대적 안정성의 차이로 설명할 수 있었다.

2. 반응가스의 종류에 따라 형성된 탄소 석출물의 비표면적은 프로판에서 가장 높아 $220\sim 350\text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위이었고, 에틸렌과 아세틸렌에서는 촉매조성에 따라 $40\sim 250\text{ m}^2/\text{g}$ 이었으며, 일산화탄소의 경우는 촉매조성에 큰 영향 없이 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 부근에서 분포하였고, 탄소 석출물의 수율과 반비례의 경향을 보였다.

3. 본 연구의 화학증착 반응조건에서 비표면적 및 전기전도도를 증가시키려면 섬유상 탄소 석출물 외에 비정질 탄소

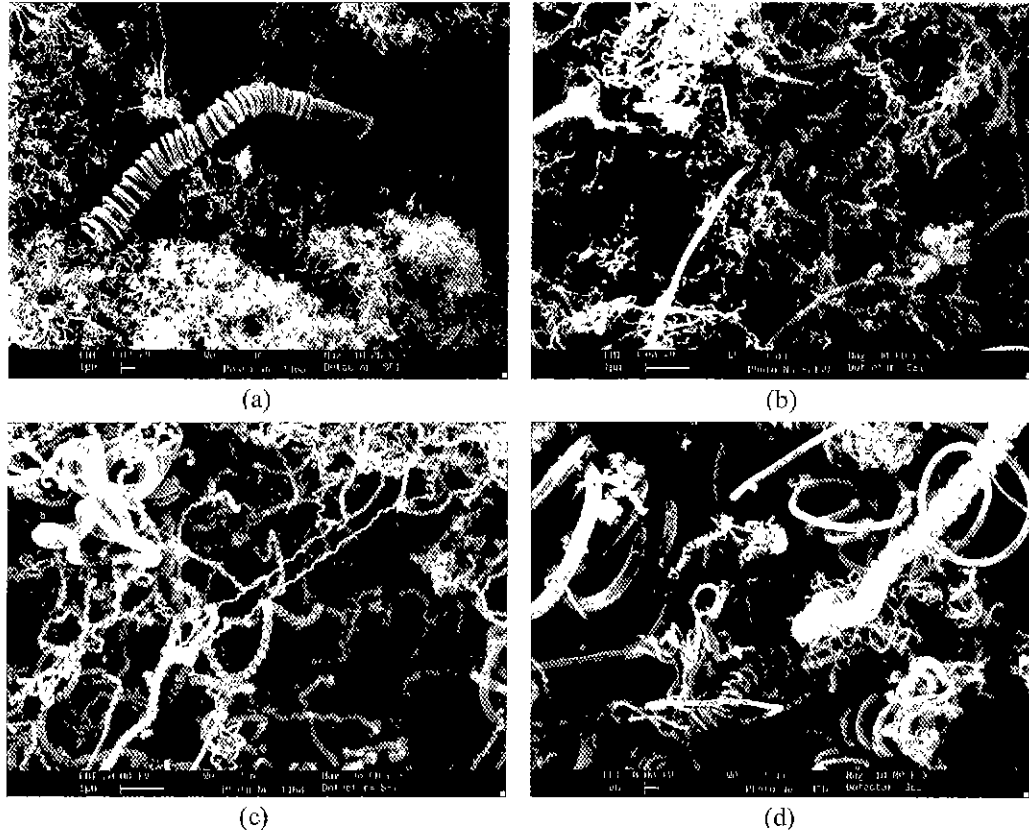


Fig. 5. SEM micrographs of carbon nanofibers from a $C_2H_2:H_2(4:1)$ mixture at $550^\circ C$ with different catalyst compositions. (a) Pure Ni, (b) Ni:Cu(9:1), (c) Ni:Cu(7:3), and (d) Ni:Cu(5:5).

의 생성을 최대한 억제시켜야 하는데, 불활성 가스를 첨가하여 희석시키거나 반응시간을 단축함에 비정질의 탄소의 생성을 배제시킬 수 있었다.

4. 나노탄소섬유의 전기비저항값은 10,000 psi 압력에서 $0.07 \sim 1.5 \Omega cm$ 사이에 분포하였다. 일산화탄소로부터 생성된 나노탄소섬유의 전기비저항이 다른 반응가스에 비해 상대적으로 낮았고, 탄화수소에서 얻어진 나노탄소섬유는 합금촉매에서 보다는 순수한 Ni과 Fe 촉매에서 전기비저항값이 낮아 활성탄의 1/50 수준이며 일본의 Kanto사 제품인 흑연 분말보다 수 배정도 높은 값을 보여 electromagnetic interference 차폐용 충전제로 적합하다고 판단되었다.

5. SEM에서 관찰한 나노탄소섬유의 직경은 $50 \sim 300$ nm 범위이었는데, 일산화탄소로부터 생성된 것은 대부분 일정한 직경의 곡선 형, 프로판에서는 섬유 직경이 심한 굴곡의 가는 것과 곧게 뻗은 굵은 것의 조합, 에틸렌으로부터 생성된 것은 꼬인 형, 아세틸렌으로부터 생성된 나노탄소섬유는 스프링 형태가 잘 발달되어 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단에서 지원하는 1998년도 과

학기술기초중점연구(신소재 연구)에 의해 이루어져 있으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. Y. Zhang and S. Iijima, "Formation of Single-wall Carbon Nanotubes by Laser Ablation of Fullerenes at Low Temperature," *Appl. Phys. Lett.*, **75**(17), 3087-3089 (1999).
2. B. Coq, J. M. Planeix and V. Brotons, "Fullerene-based Materials as New Support Media in Heterogeneous Catalysis by Metals," *J. Catalysis*, **173**(2), 175-183 (1999).
3. P. E. Anderson and N. M. Rodriguez, "Growth of Graphite Nanofibers from the Decomposition CO/H_2 over Silica-supported Iron-nickel Particles," *J. Mater. Res.*, **14**(7), 2912-2921 (1999).
4. N. M. Rodriguez, A. Chambers and R. T. K. Baker, "Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures," *Langmuir*, **11**, 3862-3866 (1995).
5. Y. Y. Fan, F. Li, H. M. Cheng, G. Su, Y. D. Yu and Z. H. Shen, "Preparation, Morphology and Microstructure of Diameter-controllable Vapor-grown carbon nanofibers," *J. Mater. Res.*, **13**(8), 2346-2352 (1998).
6. C. C. Ahn, Y. Ye, B. V. Ratnakumar, C. Witham, R. C. Bowman and B. Fultz, "Hydrogen Desorption and Adsorption Measurements on Graphitic Nanofibers," *Appl. Phys.*

- Lett.*, **73**(23), 3378-3380 (1998).
7. G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin and E. R. Fisher, "Chemical Vapor deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes Using a Temperature Method," *Chem. Mater.*, **10**, 260-267 (1998).
 8. M. S. Kim. "Preparation and Application of Vapor Grown Carbon Fiber," *Materials*, Korean Institute of Chemical Engineers, **10**(1), 38-61 (1999).
 9. X. Luo and D. D. D. Chung, "Electromagnetic Interference Shielding Reaching 130 dB Using Flexible Graphite." *Carbon*, **34**(10), 1293-1294 (1996).
 10. S. P. Shaffer and A. H. Windle, "Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites," *Advanced Materials*, **11**(11), 937-941 (1999).
 11. M. S. Kim, S. W. Jung, W. J. Woo and Y. S. Lim, "Preparation of Porous Carbon Support Using Carbon Nanofiber and Its Catalytic Activity," *J. Korean Ceramic Society*, **36**(5), 504-512 (1999).
 12. S. Lowell and J. E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity," 3rd ed., Chapman & Hall 1991.
 13. M. S. Kim and D. Y. Kim. "Application of Catalytically Grown Carbon Nanofiber in Double Layer Capacitor," *HWAHAK KONGHAK* **36**(1), 34-41 (1998).
 14. M. S. Kim, N. M. Rodriguez and R. T. K. Baker, "The Interaction of Hydrocarbons with Copper-Nickel in the Formation of Carbon Filaments." *J. Catalysis*, **131**, 60-73 (1991).
 15. N. M. Rodriguez, M. S. Kim and R. T. Baker, "Promotional Effect of Carbon Monoxide on the Decomposition of Ethylene over an Iron Catalyst." *J. Catalysis*, **144**, 93-108 (1991).
 16. M. S. Kim, N. M. Rodriguez and R. T. K. Baker : "Carbon Nanofibers as a Novel Catalyst Support," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **368**, 99-104 (1995).
 17. W. Lu and D. D. L. Chung, "Mesoporous Activated Carbon Filaments." *Carbon*, **35**, 427-436 (1997).
 18. M. S. Kim, N. M. Rodriguez and R. T. K. Baker. "The Role of Interfacial Phenomena in the Structure of Carbon deposits," *J. Catalysis.*, **134**, 253-268 (1992).
 19. X. Q. Chen. T. Saito, M. Kusumpki and S. Motojima, "Three-dimensional Vapor Growth Mechanism of Carbon Microcoils," *J. Mater. Res.*, **14**(11), 4329-4336 (1999).