

## 열화학기상증착법에 의한 탄소나노소재의 합성 및 수소저장 특성

유형균 · 최원경 · 류호진<sup>†</sup> · 이병일\*

한국화학연구원 화학소재연구부

\*유니셈주식회사

(2001년 8월 6일 접수; 2001년 9월 12일 승인)

### Preparation of Carbon Nanomaterials by Thermal CVD and their Hydrogen Storage Properties

Hyung Kyun Yu, Won-Kyung Choi, Hojin Ryu<sup>†</sup> and Byungil Lee\*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

\*UNISEM Co., Ltd., Hwasung 445-810, Korea

(Received August 6, 2001; Accepted September 12, 2001)

#### 초 록

지지촉매로 Ni-graphite를 사용하고 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>를 이용한 열화학기상증착법에 의하여 탄소나노소재를 합성하였다. 합성된 시편은 SEM, TEM, 라만 분광법으로 분석하였으며, 수소저장특성은 전기화학적인 방법에 의하여 평가하였다. 탄소나노소재 합성시 메카노케미컬 처리과정을 거친 시편이 거치지 않은 시편에 비하여 탄소나노튜브의 순도가 우수하였다. 한편, 탄소나노소재를 정제함에 따라 수소저장특성이 크게 향상되었다.

#### ABSTRACT

The carbon nanomaterials were prepared using the thermal chemical vapor deposition with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> on the Ni-graphite mixture as a supported catalyst. The samples were identified by SEM, TEM, Raman spectroscopy, and the hydrogen storage measurement by electrochemical method was also carried out. The purity of carbon nanotube prepared using ground mixture was higher than that of unground one. Also, the amount of hydrogen storage of purified carbon nanomaterials was more than that of unpurified one.

**Key words :** Carbon nanomaterials, Mechanochemical treatment, Chemical vapor deposition, Hydrogen storage

탄소나노튜브는 1991년 Iijima가 TEM의 연구과정 중에서 발견된 이후 다양한 분야에서 꾸준히 연구가 진행되고 있다. 탄소나노튜브는 특이한 기계적, 전기적인 특성 등으로 인하여 산업에 이용될 많은 응용성을 가지므로 기존의 물질들을 대체할 차세대 소재로 각광받고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나, 아직까지 산업적 응용은 드물지만, 이러한 응용 가능성으로 탄소나노튜브의 대량합성과 성장제어에 대한 연구<sup>3-5)</sup>가 활발히 이루어지고 있다. 최근에 탄소나노소재가 다량의 수소를 저장할 수 있는 후보물질이 될 가능성이 있으므로 많은 연구<sup>6)</sup>가 행하여지고 있다.

기존의 탄소나노튜브의 분말 합성은 아크 방전법(arc discharge method)이나 레이저 승화법(laser ablation method)으로 만들어졌다. 이들 방법을 통해서 고품위의 탄소나노튜브가 합성되지만 1200°C 이상의 고온이 필요하고, 무정형탄소 등의 불순물이 함께 존재하며, 대량생산의 한계성이 문제점으로 지적되고 있다.<sup>7)</sup> 최근에 이들 방법보다 비교적 저

온합성 및 대량생산이 가능한 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD)법을 이용하여 탄소나노튜브를 합성하는 연구를 많이 하고 있다. 화학기상증착법은 탄화수소의 분해를 이용하여 촉매 위에서 탄소 물질을 형성시키는 기존의 탄소 재료 합성에 이용했던 방법<sup>8)</sup>으로 최근 탄소나노튜브의 합성에 적용하고 있다. 전이금속(니켈, 코발트, 철 등) 촉매상에서 탄화수소의 분해로 합성되는 탄소나노튜브에 관한 연구<sup>9)</sup>는 지난 수년간 활발히 진행되고 있다. 이들 연구에서는 고품위의 탄소나노튜브를 합성하는데 주요한 열쇠로서 촉매 물질의 중요성을 강조하였다. 특히, 촉매 화학기상증착 공정에 의한 탄소나노튜브 성장 과정에서 촉매물질의 반응성을 증가시키는 것은 매우 중요하게 평가되고 있으며, 촉매와 지지체의 종류, 반응온도, 기체의 유량을 조정하여 탄소나노튜브 성장을 최적화시키는 연구<sup>10)</sup>가 진행 중에 있다.

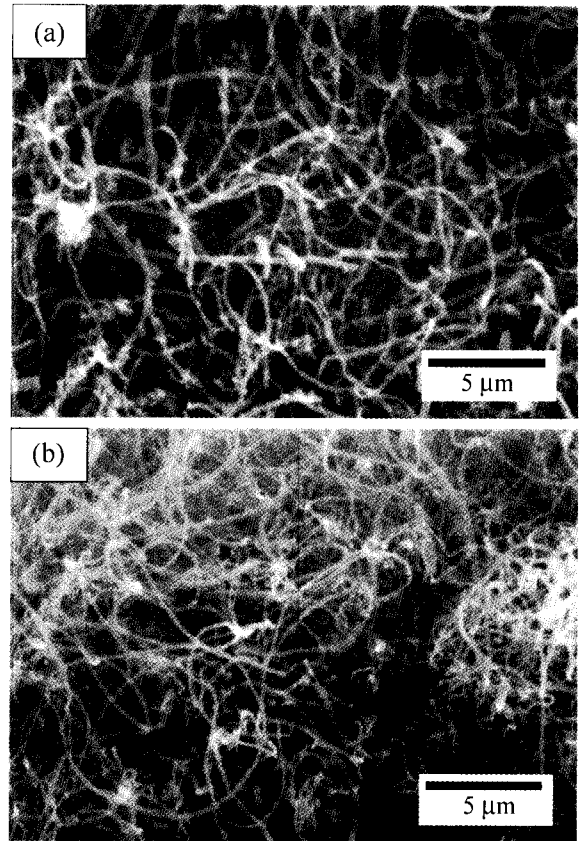
본 연구에서 탄소나노소재의 합성에 사용된 촉매는 Ni (Kanto Chemical, 2 N)이며, 지지체로는 graphite(Fluka)가 사용되었다. 소정의 조성비를 갖는 Ni와 graphite에 대하여 agate mortar를 이용하여 혼합하는 방법과 mixer mill로 60

<sup>†</sup>Corresponding author : hjryu@pado.kRICT.re.kr

분간 밀링하여 혼합물을 얻는 방법으로 지지촉매를 얻었다. 준비된 두 종류의 지지촉매를 이용해서 탄소 공급원으로서 아세틸렌( $C_2H_2$ )을 이용한 열화학기상증착법에 의해 탄소나노소재를 합성하였다. 내경이 50 cm이고 길이가 100 cm인 석영관을 갖는 전기로에, 10 mg의 촉매를 넣은 알루미늄 보트를 석영관에 주입시켜 로의 중앙에 설치된 열전대의 끝 위치와 일치시켰다. 먼저, 상온에서 반응 온도를 상승시키면서 반응 원료의 산화를 방지하기 위해서 비활성 가스인 아르곤 가스를 주입하였다. 반응 온도에 도달하게 되면 아세틸렌 가스를 흘려주고 촉매의 산화물층을 환원시키기 위해서 수소 가스를 흘려주었다. 반응이 끝나면 아르곤 가스 분위기 하에서 다시 상온으로 온도를 내려주었다.

합성된 탄소나노소재들은 SEM(JEOL JSM-840A)과 TEM(EM 912 Omega)을 이용해서 미세조직의 형상을 관찰하고 라만 분광기(Jovin Yvon T6400)를 이용해서 생성된 탄소나노소재의 구조를 분석하였다. 탄소나노소재의 수소저장 특성은 potentiostat/galvanostat(EG & G 263A)를 이용하여 전기화학적 충방전으로 평가하였다. 전기화학적 사이클 시험은  $100 \text{ mA g}^{-1}$ 의 전류밀도로 1시간 충전하였고, 방전과정도 동일한 전류밀도에서 종지전위  $-0.5 \text{ V}$ (vs.  $\text{Hg}/\text{HgO}$ )까지 실시하였다. 전기화학적 충방전은  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 상대전극으로 6 M KOH 수용액을 전해질로 선택하여 삼극식 셀에서 실시하였다.

고체물질에 대해 분쇄와 같은 기계적 처리에 의해 기계적 에너지를 가하면 입자의 변형과 세분화가 일어나고 표면적이 증대함과 동시에 표면에너지도 증가한다. 표면에너지의 증대는 세분화에 대한 표면적의 증대뿐만 아니라 에너지가 높은 활성표면의 증대를 의미하는 것으로 입자와 인접 유체, 입자와 입자 사이의 상호작용 등이 현저하게 증가되어 반응성도 증가하게 된다. 이러한 기계적인 처리에 의해 발생한 기계적 에너지에 의해서 물리화학적 성질이 변화하는 현상을 메카노케미컬 효과<sup>11-13</sup>라고 한다. 최근 이러한 효과는 기능성 미립자를 제조하는데 많이 사용되고 있으며 이 연구에서 우리는 탄소나노소재의 합성에 효과적인 촉매를 제조하기 위해 이용하였다. Fig. 1은 아세틸렌 CVD 공정에 의해 성장한 탄소나노소재의 SEM을 관찰한 결과를 보여주고 있다. 지지촉매로서는 Ni-graphite 혼합물이 사용되고,  $500^\circ\text{C}$ 에서 수소와 아세틸렌을 각각 150 sccm과 30 sccm을 60분 동안 흘려주었다. 이 과정에서 촉매의 분쇄 처리에 대한 성장한 시편의 영향을 관찰하기 위해서 밀링하지 않은 혼합물과 60분간 밀링한 혼합물을 이용하여 성장시킨 생성물의 형태를 관찰하였다. 그 결과 60분간 밀링한 혼합물 촉매에서 성장한 탄소나노소재가 밀링하지 않은 혼합물 촉매에서 성장한 것보다 높은 수율을 가지고 있으며 더 균일한 양상이 관찰되었다. 이는 밀을 사용한 지지촉매의 혼합분쇄 과정에서 Ni 촉매들이 graphite 지지체에 균일하게 분포되고 graphite에 잘 고정되어, 이들이 메카노케미컬 효과가 일



**Fig. 1.** SEM images of carbon nanomaterials grown using Ni-graphite mixture as a supported catalyst: (a) unground mixture (b) ground mixture (60 min milling). Reaction temperature :  $500^\circ\text{C}$ ; Reaction time : 60 min, Gas flow rate :  $\text{H}_2$  150 sccm;  $\text{C}_2\text{H}_2$  30 sccm.

어나 활성도 증가되어 탄소나노소재 합성에 용이하게 작용한 것에 기인한다.

탄소나노소재를 합성하는데 중요한 인자로서는 사용되는 촉매, 온도, 기체의 유량 등이 고려된다. 이 실험에서 다른 공정변수들은 고정시키고 수소 유량을 변화시켜서 탄소나노소재를 합성하였다. Fig. 2는 아세틸렌 CVD 공정에 의한 탄소나노소재의 합성에 있어서 수소 영향의 효과를 보여주는 TEM 사진이다. Fig. 2(a)는 수소를 전혀 흘려주지 않았을 때 성장한 생성물의 양상을 보여준다. Fig. 2(a)에서 보이는 것처럼, 탄소나노소재는 막대가 꼬인 형상을 하고 있으며, 속이 빈 형태는 전혀 존재하지 않았다. 그러나, Fig. 2(b)에서 보이는 것처럼 수소를 150 sccm을 흘려주었을 때는 탄소나노튜브 또는 탄소필라멘트를 나타내는 속이 빈 형태의 생성물이 존재하였다. 또한 Fig. 2(a)에 비해 (b)가 더 작은 직경을 가지고 있는 것으로 보이고 있다. 이러한 결과는 수소 유량의 변화에만 국한되는 것이 아니라 탄소나노튜브를 대량 합성하는 과정에서 최적 공정조건을 잡고 형상을 제어하는데 촉매, 온도 등 다른 공정변수의 변화가 미치는 영향을 고찰하는데 도움을 줄 것으로 기대된다. Fig. 2(b)에

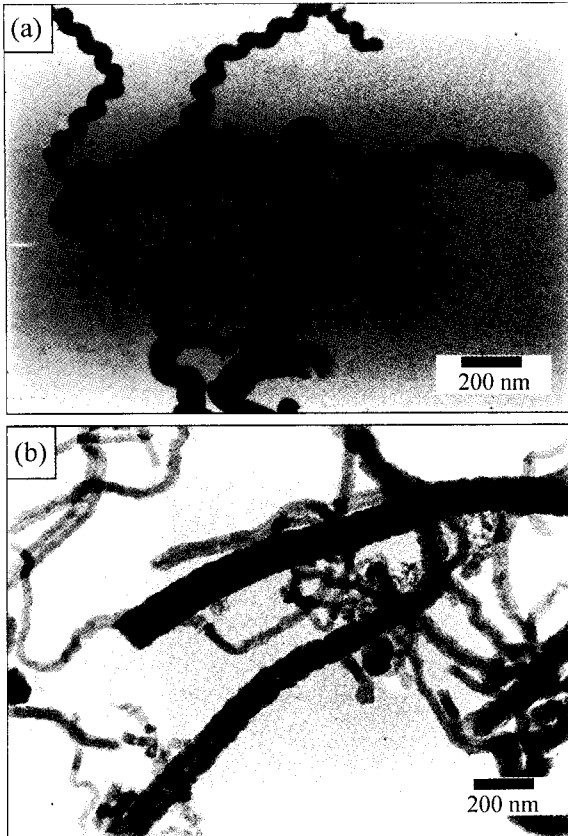


Fig. 2. TEM images of carbon nanomaterials under (a) H<sub>2</sub> untreated, (b) H<sub>2</sub> 150 sccm treatment. Reaction temperature : 500°C; Reaction time : 60 min, Gas flow rate : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 30 sccm.

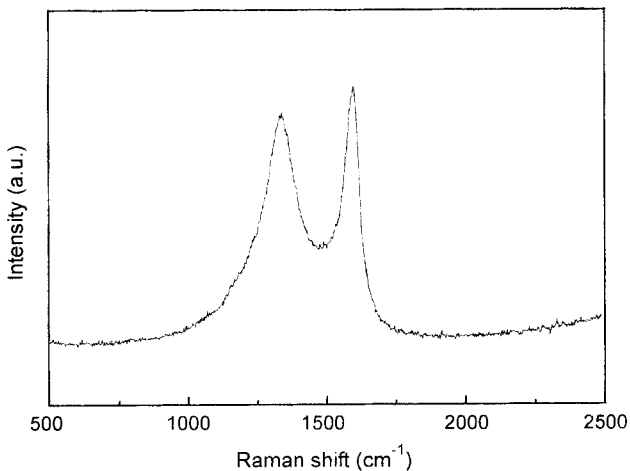


Fig. 3. Raman spectrum for carbon nanomaterials grown at 500°C.

서 알 수 있듯이, 탄소나노튜브는 직경이 50~100 nm로 다양하며 다중벽 나노튜브의 형태를 취하고 있다.

Fig. 3은 아세틸렌 CVD로 합성한 시료의 라만 분광 분석결과를 나타낸 것이다. 라만 분광법은 이미 탄소소재를 분

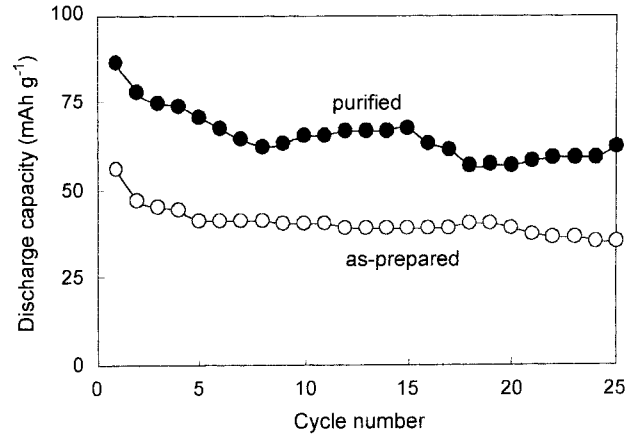


Fig. 4. Discharge capacity of the as-prepared and purified carbon nanomaterials-Ni electrodes as a function of cycle number of charge-discharge current density at 20°C.

석하는데 매우 유용한 방법으로 알려져 있으며, 생성된 탄소소재의 결정화도를 나타낸다. 이 경우 두 개의 피크가 나타났는데 1330 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 피크는 D-band로서 나노미터 크기의 탄소입자의 존재를 나타내며, 1590 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 피크는 G-band로서 탄소생성물의 결정성을 나타낸다.<sup>14)</sup> 따라서, Fig. 2(b)에서 관찰된 결과처럼 결정성을 가진 탄소생성물의 존재를 라만 분광분석법을 통해서도 관찰할 수 있었다.

합성된 탄소나노소재의 수소저장에 대한 특성을 조사하기 위해 본 연구에서는 전기화학적 충방전을 이용하여 얻어진 방전용량으로 탄소나노소재의 수소저장량을 조사하였다. 특히, 합성된 탄소나노소재 이외의 Ni 및 불순물 탄소성분의 제거를 위해 7 M HNO<sub>3</sub>를 이용한 산처리를 통해 정제하였다. 정제 전후의 시료들의 방전용량을 비교하여 이들의 수소저장 특성도 평가했다. Fig. 4는 정제 전후의 탄소나노소재의 전기화학적 충방전으로 얻어진 방전용량을 나타낸 것이다. 이 결과로부터 산으로 전처리한 탄소나노소재의 방전용량(86 mAh/g)은 미처리 시료의 전극(56 mAh/g) 보다 수소저장량이 향상된 것으로 나타났다. 산처리를 실시한 탄소나노소재 전극에는 수소를 저장할 수 없는 불순물 탄소와 촉매금속성분이 제거되고, 수소의 저장 매체인 순수한 탄소나노소재의 비율이 증가되었기 때문인 것으로 사료된다. 이들 결과로부터 탄소나노소재의 수소저장은 고압의 수소가스를 이용한 가역적 저장 이외에 전기화학적인 전지 반응에서도 가능한 것이 확인되었다.

본 연구에서는 열화학기상증착법을 이용한 탄소나노소재의 합성에 있어서 지지촉매를 메카노케미컬 처리의 전처리 과정을 거침에 따라 양질의 탄소나노튜브를 얻었으며, 이들 시편에 대하여 정제가 미치는 수소저장특성을 전기화학적 방법으로 측정하여 수소저장이 가역적으로 일어남을 알았다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. X. Xu and G. R. Brandes, "A Method for Fabricating Large-area, Patterned, Carbon Nanotube Field Emitters," *Appl. Phys. Lett.*, **74**(17), 2549-2551 (2000).
2. M. S. Kim, W. J. Woo, H. S. Song, Y. S. Lee and J. C. Lee, "Characterization of Nanostructure and Electronic Properties of Catalytically Grown Carbon Nanofiber," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(4), 345-353 (2000).
3. H. M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun and M. S. Dresselhaus, "Large-scale and Low-cost Synthesis of Single-wall Carbon Nanotubes by the Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbons," *Appl. Phys. Lett.*, **72**(25), 3282-3284 (1998).
4. M. Su, B. Zheng and J. Liu, "A Scalable CVD Method for the Synthesis of Single-walled Carbon nanotubes with High Catalyst Productivity," *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 321-326 (2000).
5. H. I. Shin, H. J. Song, M. S. Kim, Y. S. Lim and J. C. Lee, "Preparation and Characterization of Silicon Carbide Nanofiber," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(4), 376-380 (2000).
6. B. K. Gupta and O. N. Srivastava, "Further Studies on Microstructural Characterization and Hydrogenation Behaviour of Graphitic Nanofibers," *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 857-862 (2001).
7. Y. Zhang, H. Gu and S. Iijima, "Single-wall Carbon Nanotubes Synthesized by Laser Ablation in a Nitrogen Atmosphere," *Appl. Phys. Lett.*, **73**(26), 3827-3829 (2000).
8. T. Matsui, M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki and S. Yoshimura, "Structural of Nitrogen-substituted Graphite Prepared by Chemical Vapor Deposition," *Mater. Sci. and Eng.*, **B29**, 220-222 (1995).
9. A. K. M. F. Kibria, Y. H. Mo, M. H. Yun, M. J. Kim and K. S. Nam, "Effects of Bimetallic Catalyst Composition and Growth Parameters on the Growth Density and Diameter of Carbon nanotubes," *Kor. J. Chem. Eng.*, **18**(2), 208-214 (2001).
10. X. H. Chen, F. M. Deng, X. N. Lu, G. T. Wu, M. Wang, H. S. Yang and X. B. Zang, "Growth of Well-crystallized Segmented Graphite Nanofibers by Catalytic Chemical Vapor Deposition," *J. Crystal Growth*, **222**, 163-169 (2001).
11. I. J. Lin, S. Nativ and D. J. M Grodzian, "Changes in the State of Solids and Mechano-chemical Reactions in Prolonged Comminution Processes," *Materials Sci. Eng.*, **7**(4), 313-336 (1975).
12. E. Gaffet, F. Bernard, J. C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. L. Caer, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin and O. Tillement, "Some Recent Developments in Mechanical Activation and Mechanosynthesis," *J. Mater. Chem.*, **9**, 305-314 (1999).
13. H. Ryu, "Mixed Grinding Effect on Kaolinite-aluminum Trihydroxide Mixture and Its Influence on Mullite Formation," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(2), 195-201 (1997).
14. T. W. Ebbesen, Carbon nanotubes : Preparation and Properties, T. W Ebbesen (Ed.) CRC Press, New Jersey, 1997.