

메탈나이트레이트가 도포된 기판과 C₂H₄ 역확산화염을 이용한 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유의 합성

이교우[†] · 정종수* · 황정호**

Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers on a Substrate Coated with Metal Nitrates using an C₂H₄ Inverse Diffusion Flame

Gyo Woo Lee, Jongsoo Jung and Jungho Hwang

Key Words: Flame Synthesis(화염합성), Carbon Nanotubes(탄소나노튜브), Carbon Nanofibers(탄소나노섬유), Catalytic Metal(촉매금속)

Abstract

Synthesis of carbon nanomaterials on a substrate coated with metal nitrates using an ethylene fueled inverse diffusion flame was illustrated. The effects of radial distance, residence time of the substrate, and hydrocarbon composition on the synthesis of carbon nanomaterials were investigated. The effects of catalyst metal particles were also studied using SUS304 substrates coated with Fe(NO₃)₃ (ferric nitrate, nonahydrate) and Ni(NO₃)₂ (nickel nitrate, hexahydrate), and Cu substrate. Carbon nanomaterials, with diameters ranging from 30 - 70 nm, were observed on the substrate for both cases of using substrates only and using them with metal nitrates. In case of using the substrate with metal nitrates, the formation and growth of carbon nanomaterials were occurred in the lower temperature region than that of using the substrates only due to the easy activation of the metal particles coated on the surface of the substrates.

1. 서 론

1985년에 Kroto와 Smalley⁽¹⁾가 탄소의 동소체의 하나인 풀러렌(fullerene, C₆₀)을 처음으로 발견한 이후, 1991년 이 새로운 물질을 연구하던 일본전기회사(NEC) 부설 연구소의 Iijima가 아크방전법을 사용하여 흑연 음극 상에 형성시킨 탄소덩어리를 TEM으로 분석하는 과정에서 가늘고 긴 대롱 모양의 탄소나노튜브(carbon nanotubes)를 발견하였다.⁽²⁾ 탄소나노튜브는 말려진 각도에 따라서 arm-chair 구조와 zig-zag 구조 등으로 구분되며,

단일벽(single-walled) 및 다중벽(multi-walled) 혹은 다발(ropes) 형태로 나타난다. 탄소나노튜브의 구체적인 응용분야로 연구되고 있는 것으로는 전자 방출원(electron emitter), VFD(vacuum fluorescent display), 백색광원, FED(field emission display), 리튬이온 2차 전지 전극, 수소저장 연료전지, 나노 와이어, 나노 캡슐, 나노 핀셋(tweezer), AFM / STM tip, 단전자 소자, 가스센서, 의·공학용 미세 부품, 고기능 복합체 등이 있다. 또한 최근에는 비표면적이 큰 탄소나노튜브에 의한 소각로 배출 가스 중의 다이옥신 및 중금속 등의 미량독성물질의 효과적인 흡착 제거를 위한 기술이 제안되기도 하였다.⁽³⁾

한편, 탄소필라멘트(carbon filaments)로도 불리는 탄소나노섬유(carbon nanofibers)는 흑연 면(sheet)이 섬유축과 일정 각을 가지면서 배열되어 있으며, 탄소나노튜브와 마찬가지로 탄소를 함유한 가스와 고온의 금속성분이 상호반응하여 형성된다고 1890년대에 보고되었다. 그 구조가 밝혀

[†] 책임저자, 회원, 한국과학기술연구원(KIST) 대기자원연구센터

E-mail : gwlee@kist.re.kr

TEL : (02)958-6702 FAX : (02)958-6711

* 한국과학기술연구원(KIST) 대기자원연구센터

** 연세대학교 기계공학과

지기 시작한 것은 전자현미경이 보급된 1950년대 후반이며, 1970년대부터 본격적인 연구가 이루어졌다. 탄소나노섬유는 넓은 비표면적, 높은 전기 전도성과 기계적 강도 등을 보이는 탄소동소체로서 수소저장매체, 촉매담지, 전자파차폐, 정전기 방지용 전도상 코팅재, 필터, 선택적 흡착재, 축전기의 분극성전극재 및 고성능 2차전지의 분극재 등 다양한 분야에 적용이 가능하다.⁽⁴⁾

1978년 Baker와 Harris⁽⁵⁾는 고온의 금속에 탄화수소가 열분해되어 탄소섬유가 생성되는 것을 열분해(pyrolysis of hydrocarbons), 확산(diffusion of carbon), 섬유 몸체(body) 형성, 그리고 비활성화(deactivation of metal particle)의 네 단계로 설명하였다. 탄소나노튜브가 발견된 이후인 1994년에 Amelinckx 등⁽⁶⁾은 Baker와 Harris의 모델을 개선하여 기판과 금속입자의 상호작용을 바탕으로 탄소나노튜브의 성장 메커니즘을 발표하였다. 이와는 달리 1996년 Dai 등⁽⁷⁾은 전기아크법을 사용할 경우 촉매금속 입자를 탄소층이 둘러싼 형태인 "yamulke"로부터 몸체가 성장한다는 새로운 메커니즘을 제시하였다.

이러한 생성기구를 바탕으로 아래와 같이 많은 연구자들이 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn) 등의 촉매금속을 사용하여 탄소나노튜브를 성장시킨 결과를 발표하였는데, 흑연 봉에 촉매금속을 함유시켜 진공분위기에서 열분해시켜서 성장시키거나, 고온 로의 보트(boat)에 촉매금속을 두고 탄화수소계 연료를 흘려보내는 등의 다양한 방법이 사용되었다. 구체적으로 살펴보면, 1992년 Ebbesen과 Ajayan⁽⁸⁾은 아크방전법을 사용하여 탄소나노튜브를 합성할 때 챔버 내의 헬륨압력을 높이면 흑연 음극 상에서 탄소나노튜브의 합성수율(yield)이 크게 증가한다는 사실을 발표하였으며, 1993년 IBM의 Bethune 등⁽⁹⁾과 NEC의 Iijima 등⁽¹⁰⁾이 아크방전법을 사용하여 직경이 1 nm 수준인 단일벽 나노튜브(single-walled nanotube; SWNT)의 합성을 발표하였다. 이어서 1996년 Thess 등⁽¹¹⁾은 레이저기화법(laser ablation)으로 직경이 균일한 SWNT를 고수율로 성장시키는 방법을 발표하였고, 1998년 Ren 등⁽¹²⁾이 플라즈마 화학기상증착법을 사용하여 유리 기판 위에 수직으로 배향된 고순도의 탄소나노튜브를 합성시킴으로써, 탄소나노튜브의 합성과 응용기술 면에서 획기적인 진전을 가져오게 되었다.

다량의 전기가 소모되는 이러한 방법들과 비교할 때 화염을 열원으로 사용하는 화염합성법(flame synthesis)은 비용면에서 경쟁력을 가질 수 있다. 또한, 화염합성의 연료인 액체나 기체는 전기아크법 등에서 사용되는 고순도의 고체인 탄소막대에 비해서 경제적이다. 그밖에도 대량합성을 위한 스케일업에서 훨씬 유리하며, 화염을 제어하면 다양한 응용이 가능하다는 장점이 있으며 전극재료 및 복합소재 등에 유망하다. 최근 화염을 열원으로 이용하여 이러한 나노물질을 생산하는 연구가 몇몇 연구자에 의해 보고되고 있다. Yuan 등^(13,14)은 메탄 및 에틸렌 확산화염 속에 스테인레스 스틸 그리드(grid)를 삽입하여 특정 위치에서 탄소나노튜브가 생성됨을 보여주었으며, TEM-EDX 장비를 사용하여 생성된 탄소나노튜브 내에서 촉매금속 성분을 확인하여, 이 금속이 탄소나노튜브의 생성에 촉매 역할을 함을 보고하였다. Vander Wal 등^(15,16)은 아세틸렌, 에틸렌 등의 탄화수소계 연료와 metallocene을 사용한 확산화염 화염합성에서 TEM 그리드 포집(sampling)으로 역시 탄소나노튜브의 존재를 제시하였다. 이러한 결과를 종합해보면, 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유의 생성은 촉매금속, 탄화수소계 연료, 그리고 온도 및 산화제 농도 등의 적절한 주변환경이 가장 중요한 인자로 판단된다.

본 연구에서는 탄화수소계 연료를 탄소 공급원으로 이용하고 기판의 위치를 화염대 외부에 두기 위하여, 산화제와 연료의 위치를 바꾼 형태인,

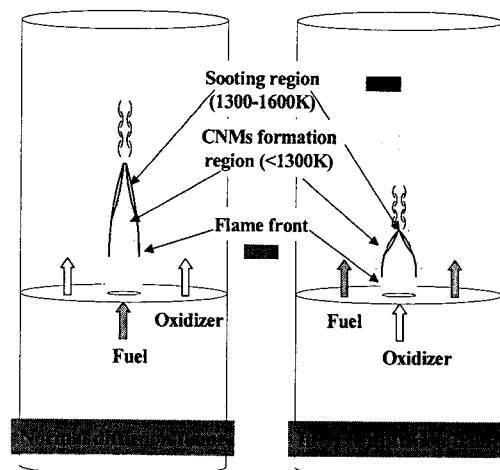


Fig. 1 Schematic diagrams of normal and inverse diffusion flames

Fig. 1의 오른쪽과 같은 형태의 역확산화염 (inverse diffusion flame)을 채용하였다. Fig. 1에서 보면, 정상확산화염에서는 화염대 바로 안쪽의 고온부(1300K-1600K)에 매연생성 및 성장지역이 존재하며, 이보다 낮은 온도인 그 내부에 촉매금속이 존재할 경우 탄소나노튜브나 나노섬유 등의 탄소나노물질이 생성될 수 있다. 반면, 역확산화염의 경우, 주변이 연료로 둘러싸인 형태로 산소가 차단된 상태이므로 화염면 외부의 쿼외곽에서 탄소나노물질의 합성이 가능하다. 역확산화염을 사용하면 산화제가 희박한 영역을 비교적 손쉽게 만들 수는 있는 반면, 외부공기와와의 차폐가 필수적이며 따라서 포집 등이 어려우며, 연료가스의 과도한 소모가 단점이다.⁽⁴⁾

본 연구의 목적은 역확산화염과 촉매금속 기판을 사용한 탄소나노튜브와 나노섬유의 화염합성을 실현하고, 다양한 변수를 통해서 이러한 나노물질의 생성 및 성장 매커니즘을 이해하고자 한다. 또한, 화염합성에 미치는 촉매금속의 영향을 알아보기 위하여 $Fe(NO_3)_3$ (ferric nitrate, nonahydrate) 및 $Ni(NO_3)_2$ (nickel nitrate, hexahydrate)를 SUS304 기판과 함께 사용한 결과와 SUS304 및 Cu 기판만을 사용한 결과를 비교하여 제시하였다.

2. 실험장치 및 방법

Fig. 2에 본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도를 제시하였다. 버너는 일반적으로 매연 연구에서 널리 사용되고 있는 내경 11 mm와 94 mm의 동축관으로 구성되었는데, 일반적인 확산화염과는 반대로 중앙으로 공급되는 산화제를 주위의 연료가 둘러싸는 역 확산화염 형태이며, 외부공기와 연료의 혼합을 차단하기 위하여 파이렉스유리 등으로 만들어진 굴뚝(chimney)을 설치하였다. 질소로 희석된 에틸렌을 연료로 사용하고, 중앙으로 공급되는 산화제로는 공기를 사용하였다. 촉매금속을 함유한 기판(substrate)으로는 주변에서 쉽게 구할 수 있는 두께 0.2 mm의 스테인레스 스틸(SUS304)을 사용하였는데, 망간 2%, 코발트 18 - 20%, 그리고 8 - 10%의 니켈, 그리고 70% 가량의 철을 함유하고 있다. 열원인 버너를 정해진 지점에 위치시키기 위하여 2축 이송시스템을 사용하고, 기판의 삽입 및 후퇴를 위하여 별도의 1축 이송시스템을 사용하였다. 중앙의 공기유량은 0.8 lpm(liters per minute), 외부의 연료측은 에틸렌 5, 7.5, 10 lpm과 질소 30, 27.5, 25 lpm을 각각 예혼합하여 공급하였다. 시편을 폭 2.5 mm로 소형 규격화하고, 좌측 상단에 확대한 그림과 같이 유동방향과 일치하게 배치하여 기판

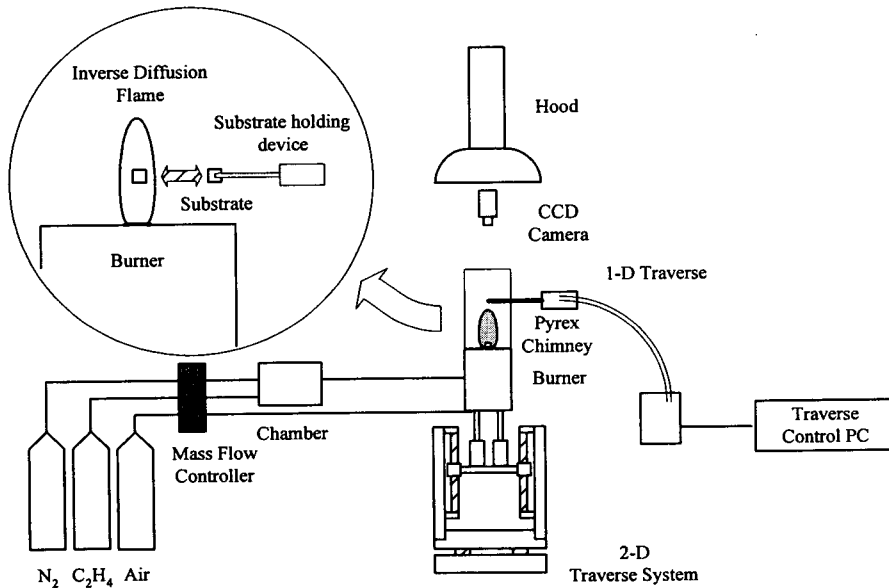


Fig. 2 Experimental setup

이 화염면과 마주보게 하였으며, 반경방향으로의 공간 해상도를 확보하고 시편 전체에서 일정한 표면온도를 가지도록 하였다. 안정적인 성장을 위하여 기판을 두 장씩 포개어 산화제가 배제된 고온부에 위치시켜 그 사이에서 나노물질을 성장시켰다. 그밖에 시편 위치의 정확성을 위하여 버너 상부에 CCD 카메라를 설치하여 기판의 삽입 위치를 모니터링하였다.

기판이 삽입되는 축방향 높이는 버너 팁(tip)에서 10 mm이며, 기판의 온도변화에 대한 영향을 보기 위하여 화염의 중심 축에서부터의 반경방향 거리를 4 mm부터 7 mm까지 0.5 mm 간격으로 변화시켰다. 기판의 체류시간은 15초에서 240초까지 다양하게 사용하였으며, 질소화석을 통한 연료농도 변화의 영향을 보기 위하여 연료인 에틸렌을 5, 7.5, 10 lpm을 사용하였다.

SUS304 기판을 이용한 것에서 크게 벗어나지 않으면서 촉매금속에 변화를 주기 위하여, 상온에서는 각각 회색과 초록색의 고체상태인 Fe(NO₃)₃와 Ni(NO₃)₂를 70 °C 이하에서 녹인 다음 SUS304 시편에 묻혀서 굳힌 후 사용하였다. 사용한 각각의 메탈나이트레이트는 수화물(hydrate) 형태로서 H₂O가 함유되어있는 형태이며 70 °C 이하에서 용융되고 150 °C 이하에서 끓게 되며, 상온에서는 젖어있는 굵은 모래와 같은 상태이기 때문에 직접적으로 혹은 기판을 통해서 화염대 근처의 고온부에 투입할 수 없다. 그밖에 같은 크기의 구리 시편도 사용하여 결과를 비교하고자 하였다. SUS304 시편만을 사용할 경우 내부에 함유된 여러 촉매금속 중에서 어떤 것이 활성화되어 주위의 탄화수소계 연료와 함께 생성에 주도적으로 영향을 주는지를 알 수 없었으며, 촉매금속 종류의 변화 역시 탄소나노물질의 화염합성에서 매우 영향이 큰 인자이기 때문에 시도하게 되었다. SUS304 시편 자체의 영향은 체류시간 및 반경방향 거리의 차이 등으로 충분히 배제가 가능하였다. 즉 시편 내부에 있는 금속성분보다는 표면에 묻어있는 금속의 활성이 보다 낮은 온도 및 작은 체류시간에서 가능하였으므로 시편 자체에서 나온 금속성분과는 구분이 가능하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 화염의 특징 및 온도측정

본 연구에 사용된 역확산화염은 가시화염 길이가 18 - 20 mm이며, 에틸렌을 사용하였지만 질소화석량의 과다로 인하여 매연입자 발생이 거의 없는 청염(blue flame)이다. Fig. 3은 연구에 사용된 화염의 온도를 10 mm 높이에서 중심축으로부터 반경방향 거리에 따라 반응시간이 매우 작은 세선(fine wire)의 R형 열전대(직경 0.05 mm)를 사용하여 측정한 결과이다. 열전대가 측정위치에 삽입된 후 200 ms 이내에 도달된 값을 취하였다.⁽¹⁷⁾ 온도측정 결과로 미루어볼 때 화염대(flame front)의 위치는 화염의 중심축에서 3 - 4 mm 사이에 존재하는 것으로 보이며 최고온도는 1600K를 넘는다. 이 온도분포는 단순히 연소장의 온도를 나타낸 것으로서, 본 실험에서의 기판 상의 생성과 직접 관계되는 기판 자체의 온도보다는 약간 높은 것으로 사료된다.

3.2 기판 온도변화의 영향

기판의 온도에 변화를 주기 위해서 화염의 중심 축에서 4 mm부터 7 mm의 거리에 시편을 위치시키고 연료농도는 에틸렌 5 lpm(liters per minute)과 질소 30 lpm을 혼합챔버에서 섞은 후 공급하였으며 120초 동안 기판을 노출시켰다. 중심 축에서 반경방향으로 4.0 mm부터 5.5 mm까지에서 직경이 30 - 70 nm 정도인 탄소나노물질을 얻을 수 있었다. 중심 축에서의 거리가 6.0 mm 이상에서는 탄소나노물질을 얻을 수 없었으며, 4.0 mm 보다 가까운 경우에는 매연입자의 생성이 주요함을 확인할 수 있었다. Fig. 4는 반경방향 거리가 5.0 mm일 때의 결과 중에서 기판을 5만배의 배율로 본 SEM 사진이다(한 눈금이 60

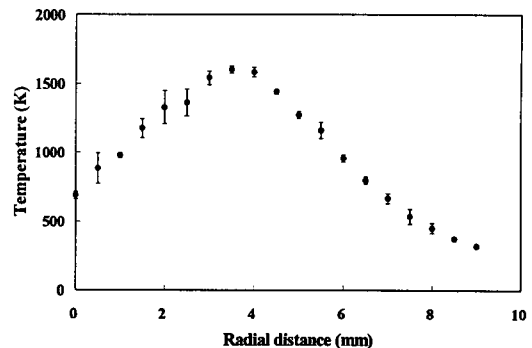


Fig. 3 Temperature profile at 10 mm height above the burner

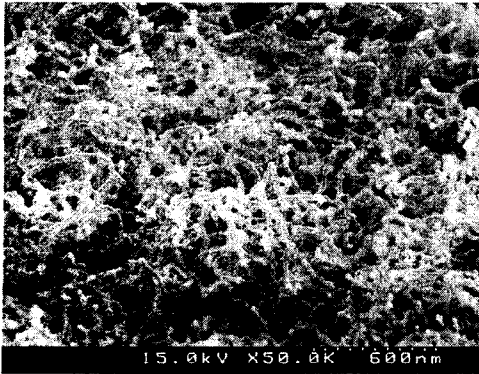


Fig. 4 50K magnified SEM image of carbon nanofibers formed on a SUS304 substrate (radial distance from flame axis = 5 mm)



Fig. 5 TEM image of carbon nanofibers formed on a SUS304 substrate (length of scale bar = 200 nm)

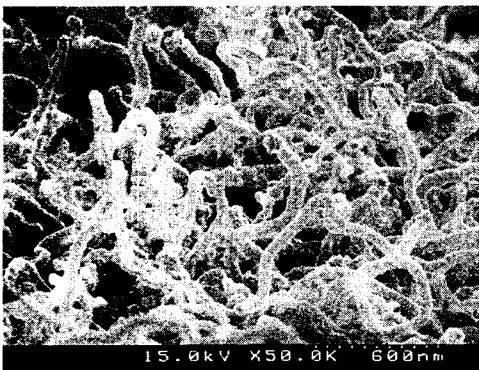


Fig. 6 50K magnified SEM image of carbon nanofibers formed on a SUS304 substrate (radial distance from flame axis = 4 mm)

nm). 이 경우에는 대략 직경 30 - 40 nm 가량의 탄소나노물질들이 서로 복잡하게 얽혀 상당한 길이로 성장한 모습을 볼 수 있었다. Fig. 5에서는 이때 생성된 나노물질을 TEM으로 분석하여 내부가 채워진 형태의 탄소나노섬유 임을 확인할 수 있었으며, 길이는 최소한 수 μm 이상임을 알 수 있었다. Fig. 6은 반경거리 4.0 mm일 때 기관의 중심부 부근의 상태로서 Fig. 4의 반경거리 5.0 mm 경우 보다는 다소 큰 직경이 60 nm 가량의 나노섬유를 확인할 수 있었다. 폭이 2.5 mm의 비교적 작은 기관이지만, 기관 내에서의 온도 차이 등으로 인하여 반경거리의 변화, 즉 기관의 온도변화에서 야기되는 탄소나노물질의 직경, 길이, 형상 등의 차이는 본 실험으로 규명하기는 힘들었다. 시편 전체에서 동일한 성장 조건을 이루는데 한계가 있었기에 구체적인 판단을 내릴 수는 없었지만, 매연 생성 지역 전까지는 반경거리가 작아질수록, 즉 보다 고온일수록 탄소섬유의 직경이 좀 더 커지는 것으로 관찰되었다.

3.3 기관 체류시간의 영향

기관이 고온의 화염면 근처에 위치하는 체류시간이 탄소나노물질의 생성 및 성장에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다른 변수는 고정하고 체류시간을 다양하게 변화시키면서 확인하고자 하였다. Fig. 7은 기관이 60초 동안 체류한 결과의 5만배 확대 사진인데, 같은 위치에서 120 초 동안 체류한 결과인 Fig. 4와 비교하면 성장 밀도에서 다소 차이가 남을 확인할 수 있었다. 한편, 체

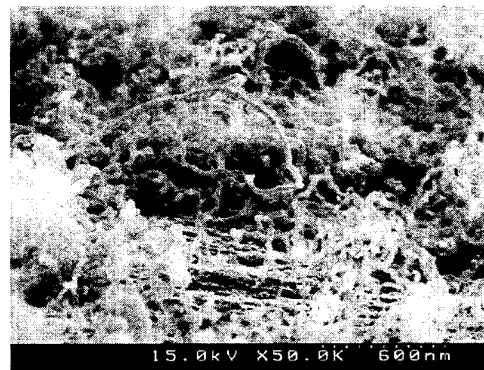


Fig. 7 50K magnified SEM image of carbon nanofibers formed on a SUS304 substrate (residence time = 60 seconds)

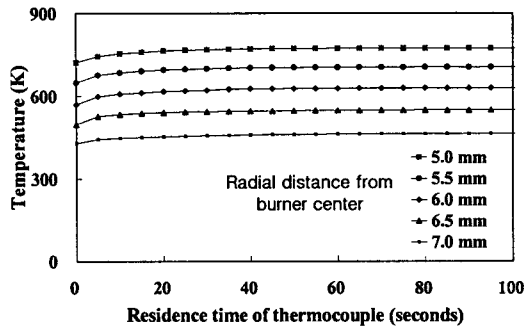


Fig. 8 Temperature history of thermocouple junction

류시간이 30초인 경우는 생성 밀도도 낮았지만 성장한 길이도 60초 이상일 때보다는 현저히 짧았다. 15초의 경우엔 생성이 시작되려는 조짐만 보일뿐 구체적인 형상은 볼 수 없었다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, 본 실험과 같은 조건에서는 탄소나노물질의 성장을 위해서는 최소한 20초 가량의 기판 체류시간이 필요하며 본격적인 성장을 위해서는 60초 정도의 시간이 필요하였다.

20 초 정도의 시간은 기판이 달궈지면서 기판 표면의 촉매금속이 활성화되는 최소시간이라고 생각하였으며, 이를 정성적으로 확인하기 위해서 접점의 직경이 0.5 mm 가량의 K-형 열전대를 화염대 외부에 체류시켜 화염으로부터 기판이 복사열을 받아 달궈지는 것을 모사하였으며, Fig. 8의 그래프는 이를 나타내고 있다. 각 위치에서의 결과를 종합해보면, 20 초 이내에 도달할 수 있는 최대온도의 95% 이상에 모두 도달하는 것을 알 수 있다. 열전대 접점 자체의 온도이기 때문에 기판 표면이 달궈지는 온도와는 다소 차이가 있겠지만, 이러한 간이 측정으로도 기판 표면온도의 상승이 초기의 짧은 시간에 국한되며 이후 복사열 출입이 균형을 이루어 온도가 일정하게 지속될 수 있음을 알 수 있었다.

3.4 연료농도의 영향

연료농도, 즉 탄화수소 농도의 변화에 따른 나노물질의 생성 및 성장을 확인하기 위하여 질소 희석량을 조절하여 냉간유동(cold flow) 속도를 유지하면서 연료농도를 각각 5, 7.5, 10 lpm으로 조정하였다. 5 lpm의 연료가 투입될 경우에는 전체적으로 청염(blue flame)이었지만 10 lpm일 때는 상부 5 mm 가량은 황염(yellow flame)으로 나타났다. 화염의 변화에 따른 화염 폭의 변화는

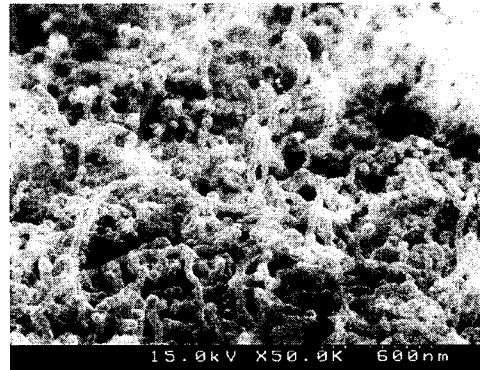


Fig. 9 50K magnified SEM image of carbon nanofibers formed on a SUS304 substrate (C₂H₄ flowrate = 10 liters per minute)

본 실험의 대상 높이인 10 mm에서는 무시할 수 있는 정도였다. Fig. 9는 연료인 에틸렌의 유량이 10 lpm인 경우로서, 5 lpm인 Fig. 4와 비교할 때 우선 눈에 띄는 것은 섬유 외형적인 형태가 직경이 다소 커지고 조금 거칠게 나타나고 있다는 점이다. 3.2 절에서 언급하였듯이 이러한 외형적인 차이에 대해서는 기판 내부에서 확실적인 일이 아니므로 단순히 결론지을 수는 없었다. 하지만 본 연구에서 실험한 범위 내에서는 전반적으로 연료유량이 10 lpm이나 7.5 lpm 보다는 5 lpm일 경우가 탄소나노섬유의 형태가 깨끗하고 성장이 비교적 잘 된 것으로 판단되었다. 탄소나노섬유 생성의 농후(fuel rich) 혹은 희박(fuel lean) 한계를 구하기보다는 최적의 생성 조건을 찾고자 함이므로 더 이상의 변화는 시도하지 않았다.

3.5 촉매금속 종류의 변화

Ni(NO₃)₂를 SUS304 기판과 함께 사용한 경우, 화염 중심축에서 반경방향 거리를 4.0 mm부터 7.0 mm까지 변화시켰는데, 6.0 mm 이후부터 Fig. 10과 같이 생성된 물질의 직진성이 비교적 양호한 상태의 탄소나노물질이 생성되고 성장하였다. Fig. 10은 반경방향 거리 6 mm에서의 결과를 5만 배로 찍은 SEM 사진이다. 앞서 보았던 Fig. 4의 결과에서는 생성된 나노물질이 외형상으로 매우 복잡하게 꼬인(twisted) 상태지만 Fig. 10의 경우에는 곧게(straight) 뻗은 형상을 보이며 부분적으로 용수철처럼 말린(spiral) 형상을 볼 수 있다. 생성된 나노물질은 대략 40 - 50 nm 가량의 직경을

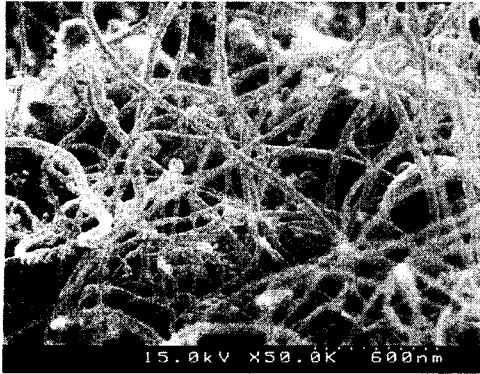


Fig. 10 50K magnified SEM image of carbon nanomaterials formed on a SUS304 substrate using Ni(NO₃)₂ (radial distance from flame axis = 6 mm)

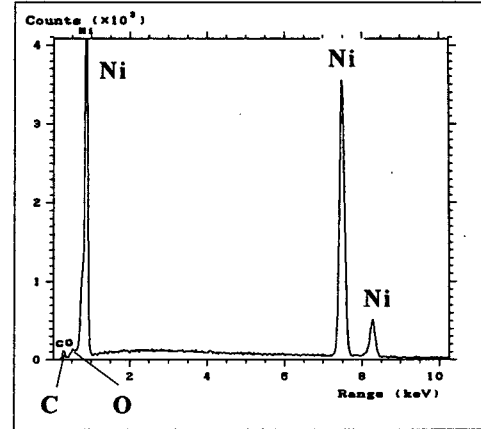


Fig. 12 A graph from EPMA analysis of the formed carbon nanomaterials

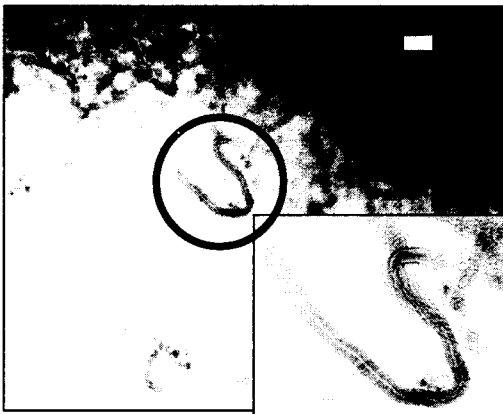


Fig. 11 TEM image of carbon nanotubes formed on a SUS304 substrate using Ni(NO₃)₂ (length of scale bar = 100 nm)



Fig. 13 50K magnified SEM image of carbon nanorods formed on a SUS304 substrate using Ni(NO₃)₂ (radial distance from flame axis = 5 mm)

가지며 길이는 수 μm 에서 10 μm 수준까지 성장한 것으로 보인다. 이러한 나노물질이 Fig. 5처럼 내부가 채워진 나노섬유의 형태인지 혹은 다중벽이나 단일벽으로 구성된 나노튜브인지를 확인하기 위하여 TEM 분석을 시도하였으며, Fig. 11에 제시하였다. 표시된 스케일바는 100 nm를 나타내며, Fig. 5의 나노섬유와는 달리 내부에 빈 공간 (inside hollow)이 존재하는 다중벽 탄소나노튜브가 복잡하게 얽힌 상태로 성장해 있음을 볼 수 있다.

생성된 나노튜브 혹은 나노섬유 등의 나노물질을 끊어내서 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, Jeol Co. JXA-8600) 분석을 실시하였다. Fig. 12의 분석결과를 통해서, 채집된 시료 속에

탄소 이외의 성분으로는 산소와 함께 니켈이 검출되었으며, 기관 상에 도포된 니켈입자가 나노물질들의 생성 및 성장에 주요한 촉매 구실을 하였음과 일부 니켈입자들은 산화물 형태로 존재함을 간접적으로 알 수 있었다.

Fig. 13은 Ni(NO₃)₂를 SUS304 시편과 함께 사용한 반경방향 거리 5 mm에서의 결과를 5만 배로 찍은 SEM 사진인데, 앞에서 본 나노섬유나 나노튜브와는 다른 형태인 나노막대(rods)를 볼 수 있다.

한편, Fe(NO₃)₃를 SUS304 시편에 굳힌 후 사용한 경우에는 반경방향 5.0 mm 이후에서 생성 영역을 찾을 수 있었다. 결과적으로 Fig. 4보다는

다소 조밀도가 떨어지는 형태의 탄소나노섬유를 확인할 수 있었으며, 특히 5.0 mm에서는 막대(rod) 형태의 탄소물질이 복잡하게 생성되어 성장하였다. 같은 형태인 막대 모양(rod-shaped)의 탄소물질이 Ni(NO₃)₂를 사용할 때는 반경거리 4.5 - 5.5 mm 구간에서 확인되었다.

이상의 실험과는 별도로 일반적으로 알려진 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈 등의 촉매금속 외에 구리(copper) 기판을 사용하여 같은 실험을 실시하였다. Fig. 14는 화염 중심축에서 반경방향 거리 6.0 mm에서 구리 기판 위에서 성장한 탄소물질을 5만 배로 확대한 SEM 사진이다. 앞선 결과들과는 다소 차이가 있는 복잡하게 얽힌 탄소물질을 확인할 수 있다. 같은 거리인 Fig. 10과의 근본적인 차이는 스테인리스 스틸과 구리의 열전도 차이 등에서 기인하는 기판의 온도차이로 볼 수 있다. 제한적인 실험으로 얻은 단편적인 결과지만, 구리 역시 촉매금속으로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

이와 같이 서로 다른 종류의 촉매금속을 사용한 경우가 탄소물질이 생성된 반경방향 거리의 차별화로 인하여 SUS304 기판만을 사용한 결과와는 다른 상황임을 알 수 있는데, 이러한 차이가 촉매금속 자체 및 생성 분위기의 온도에서 그 원인을 찾을 수 있다. 즉, 촉매금속이 활성화되어 탄소나노튜브나 탄소나노섬유 등의 탄소물질 생성 및 성장의 촉매 구실을 함께 있어서, SUS304 기판만을 사용하여 기판 내부에 있는 금속성분을 활성화시키기보다는 표면에 촉매금속이 묻어있는 경우가 금속성분의 활성화가 훨씬 용이하게 이루어지기

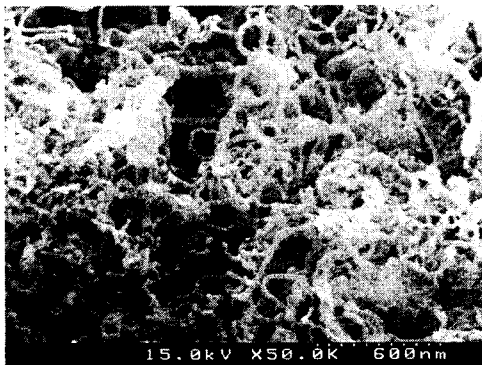


Fig. 14 50K magnified SEM image of carbon nanomaterials formed on a Cu substrate (radial distance from flame axis = 6 mm)

때문이다. SUS304 기판만을 이용할 때보다 표면에 니켈 등의 금속이 존재하면 보다 낮은 온도, 즉 화염에서 보다 떨어진 위치에서 생성 및 성장이 이루어진다. 또한, 촉매금속으로 철, 니켈, 구리를 비교한 본 실험의 제한적인 결과로는 니켈이 가장 효과적임을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 역산화화염과 촉매금속 기판을 사용한 탄소나노섬유의 화염합성을 실현하고, 기판의 체류시간, 연료희석을 통한 탄소농도 조절, 반경방향 거리 조절을 통한 기판의 온도 변화 등의 변수를 통해서 탄소나노섬유의 생성 및 성장 메커니즘을 이해하고자 하였다. 탄소나노섬유 및 나노튜브의 화염합성에 미치는 촉매금속의 영향을 알아보기 위하여 Fe(NO₃)₃, Ni(NO₃)₂ 및 구리 기판을 이용한 결과와 SUS304 기판만을 사용한 결과를 비교하여 제시하였다.

SUS304 기판만을 사용한 경우에는, 화염 중심축에서부터 반경방향 거리 5.5 - 4.0 mm에서 30 - 70 nm 가량의 탄소나노섬유 등을 확인할 수 있었다. 기판 내에서의 온도 차이 등으로 인하여 반경거리의 변화, 즉 기판의 온도변화에서 야기되는 탄소나노섬유의 직경, 길이, 형상 등의 차이는 본 실험으로 규명하기 어려웠다. 또한 기판 표면의 촉매금속의 활성을 위해서는 최소한 20 초 가량의 기판 체류시간이 필요하며 본격적인 성장을 위해서는 60 초 이상의 시간이 필요하였다. 실험한 범위 내에서는 전반적으로 5 lpm의 연료를 공급하는 경우가 탄소나노섬유의 형태가 깨끗하고 성장이 비교적 잘 된 것으로 판단된다.

Fe(NO₃)₃를 기판과 함께 사용한 경우에는 반경방향 거리 5.5 mm 이후에서 탄소나노섬유가 비교적 덜 조밀하게 생성되었으며 5.0 mm에서는 막대(rod) 형태의 탄소물질이 생성되었다. 이와는 달리 Ni(NO₃)₂를 사용한 경우에는, 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유는 6.0 mm 이후에서 생성되고 성장하였다. 생성된 탄소물질은 대략 40 - 50 nm 가량의 직경을 가지며 길이는 수 μ m에서 10 μ m 수준의 탄소나노튜브임을 볼 수 있었다. 4.5 mm에서 5.5 mm 구간에서는 Fe(NO₃)₃를 사용한 경우와 마찬가지로 막대(rod) 형태의 탄소물질이 생성되었다.

또한, 보완실험이 필요한 결과지만, 구리 역시 촉매금속으로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

후 기

본 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2001-041-E00019)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- (1) Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., and Smalley, R. E., 1985, "C₆₀: Buckminsterfullerene," *Nature*, Vol. 318, p. 165.
- (2) Iijima, S., "Helical microtubules of graphite carbon," 1991, *Nature*, Vol. 354, p. 56.
- (3) Long, R. Q. and Yang, R. T., 2001, "Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, p. 2058.
- (4) Lee, G. W., Jurng, J., and Hwang, J., 2003, "Flame synthesis of carbon nanofibers using SUS304 substrates," *Trans. of the Korean Soc. of Combust.*, Vol. 8, No. 1, in press.
- (5) Baker, R. T. K., and Harris, P. S., 1978, "The formation of filamentous carbon," *Chem. Phys. Carbon*, Vol. 14, pp. 83~165.
- (6) Amelinckx, S., Zhang, X. B., Bernaerts, D., Zhang, X. F., Ivanov, V., and Nagy, J. B., 1994, "A formation of catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes," *Science*, Vol. 265, p. 635.
- (7) Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., and Smalley, R. E., 1996, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 260, pp. 471~475.
- (8) Ebbesen, T. W., and Ajayan, P. M., 1992, "Large-scale synthesis of carbon nanotubes," *Nature*, Vol. 358, p. 220.
- (9) Bethune, D. S., Kiang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vaquez, J., and Beyers, R., 1993, "Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single - atomic - layer walls," *Nature*, Vol. 363, p. 605.
- (10) Iijima, S., Ichhashi, T. and Ando, Y., 1992, "Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtube growth," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 69, pp. 3100~3103.
- (11) Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Cobert, D. T., Scuseria, G. E., Tomanek, D., Fischer, J. E., and Smalley, R. E., 1996, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes," *Science*, Vol. 273, p. 483.
- (12) Ren, Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegel, M. P., and Provencio, P. N., 1998, "Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass," *Science*, Vol. 282, pp. 1105~1107.
- (13) Yuan, L., Saito, K., Pan, C., Williams, F. A. and Gordon, A. S., 2001, "Nanotubes from methane flames," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 340, pp. 237~241.
- (14) Yuan, L., Saito, K., Hu, W. and Chen, Z., 2001, "Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 346, pp. 23~28.
- (15) Vander Wal, R. L., Ticich, T. M. and Curtis, V. E., 2000, "Diffusion flame synthesis of single-walled carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 323, pp. 217~223.
- (16) Vander Wal, R. L., and Ticich, T. M., 2001, "Comparative flame and furnace synthesis of single-walled carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 336, pp. 24~32.
- (17) Lee, G. W., Jurng, J., and Hwang, J., 2002, "Soot concentration and temperature measurements in laminar ethylene jet double-concentric diffusion flames," *Trans. of the Korean Soc. of Mech. Engineers B*, Vol. 26, No. 3, pp. 402~409.