

화염합성 시의 탄소나노튜브와 나노섬유의 생성 및 성장 메커니즘

이교우* · 정종수* · 강경태** · 황정호****

Formation and Growth Mechanisms of Flame-Synthesized Carbon Nanotubes and Nanofibers

Gyo Woo Lee*, Jongsoo Jurng*, Kyung-Tae Kang** and Jungho Hwang****

ABSTRACT

Synthesis of carbon nanomaterials on a metal substrate by an ethylene fueled inverse diffusion flame was illustrated. Two stainless steel plates coated with $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ were folded with each other and used as a catalytic metal substrate. Carbon nanotubes and nanofibers with diameters of 20 - 60nm were found on the substrate. From the TEM-EDS analyses, most of the nanomaterials turned out to be Ni-catalyzed. Carbon nanotubes were formed on the substrate in the region ranging from about 1,400K to 900K. The formation mechanisms of nanotubes and nanofibers were similar. The synthesis temperature of the nanofibers was lower than that of the nanotubes. The higher synthesis temperature of nanotubes might enhance the activity of the catalyst metal and produce more condensed carbons. The accumulated graphite layers led to form compartments to release the compressive stress in the layers. The growth of carbon nanotubes was bamboo-shaped showing compartments in the inside hollow. The distances between those compartments represented the growth rate that depended on the synthesis temperature.

Key Words : Flame synthesis, Carbon nanofibers, Carbon nanotubes, Catalytic metal substrate, Formation and growth mechanisms

1. 서 론

탄소나노튜브와 탄소나노섬유의 생성 메커니즘은 기본적으로 동일한 것으로 판단된다. 많은 연구자들이 공통적으로 언급하는 물리적인 생성 메커니즘은 모두 Baker와 Harris[1]가 1978년에 발표한 탄소섬유의 생성 메커니즘에 근간을 두고있다. 이 모델에서는 4가지 단계에 걸쳐 생성이 일어난다고 제안하였다. 첫 단계에서는 탄화수소가 금속 표면에서 열분해되어 수소와 탄소로 해리되

고, 탄소가 금속 내로 용해되어 들어간다. 둘째 단계에서는 금속 내부에서 탄소가 확산되고 섬유 몸체를 형성하기 위해 금속입자의 뒷면에 석출된다. 금속내에서 탄소의 확산은 온도구배 혹은 탄소농도구배 등에서 기인한다고 한다. 탄소가 금속입자 뒷면에서 섬유를 형성하게 되는 것이 세 번째 단계에 해당한다. 넷째 단계에서는 금속 표면에 흑연 면(graphite layers)이 형성되어 활성을 잃게 되고 성장이 멈추게 된다. 1989년 Baker[2]는 이 모델을 개선하여 위스커형(whisker-like), 나뭇가지형(branched), 양방향형(bi-directional) 및 다방향형(multi-directional) 등의 다양한 형태로의 성장 형태를 제시하였다. Dai 등[3]은 촉매 입자 표면에서 탄소가 반구형태의 흑연 모자(yarmulke)를 형성하고 이로부터 나노튜브가 성장한다고 제안했다. 나노튜브의 지름은 촉매 입자의 크기에 의해 좌우되고, 나노

* KIST 대기자원연구센터

** 생산기술연구원 생산시스템본부 청정설계기술팀

*** 연세대학교 기계공학과

† 연락처자, E-mail : hwangjh@yonsei.ac.kr

Tel. 02)2123-2821

크기의 입자가 사용될 경우 단일벽 나노튜브 (single-walled nanotubes, SWNT)가 얻어진다고 생각하였다. Amelinckx 등[4,5]은 공간 내의 이온화 입자들이 진행하는 속도를 측정하는 hodograph 실험을 통하여 촉매 입자로부터 탄소 튜브가 나오는 것으로 보고하였는데 흑연 면 (graphite layers)이 동심원의 원통형과 두루마리 형태의 구조 두 가지 모두를 갖는 것으로 생각하였다. 이들은 SWNT의 경우에는 두 가지 형태의 촉매 성장이 아크 안에서 일어나는 것을 관찰하였다. 하나는 많은 수의 나노튜브가 개개의 촉매 입자로부터 방사하는 방식으로 성장을 하는데 나노튜브의 지름보다 입자의 크기가 훨씬 크다. 다른 하나는 Yarmulke 메커니즘에 따라 SWNT가 성장하는 방식인데 금속 입자가 나노튜브의 지름과 같거나 작고 개개 금속 입자로부터 하나의 튜브가 성장하는 것이다. 이들이 제안한 모델에서는 우선, 하부의 기판(substrate)과 그 위의 촉매 입자를 통해서 확산된 탄소가 형성된 흑연 면에 의해서 촉매입자가 들어올려지고, 점차 튜브 직경과 촉매입자의 직경이 같아지며, 흑연 면이 촉매입자를 뒤덮어서 활성을 잃게 하거나, 촉매입자 이후로 더 성장한 후 닫히게 (tip-closed) 된다고 설명하였다. 한편, 2001년에 Rao 등[6]은 나노튜브의 생성 메커니즘 및 물성치와 특징들에 대해서 발표된 여러 논문자료를 검토하여 정리하였으며, 모든 경우에 적용될 수 있는 일반적인 현상은 아니지만 촉매금속 입자의 크기에 따라서 생성되는 나노튜브가 영향을 받을 수 있음을 지적하였다. 그밖에 Melechko 등[7]은 촉매를 사용한 PE-CVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition)를 사용하여 보다 발전된 형태인 "tip"

및 "base" 성장 모드를 관측하였다. 촉매금속 입자와 탄소를 포함한 가스의 경계면(interface)에서 금속입자로 들어오는 탄소의 흡착율(adsorption rate)이 입자가 수용할 수 있는 임계치를 넘으면 경계면으로 더 이상의 탄소공급이 차단되도록 탄소 막, 즉 흑연 면이 형성되어 튜브의 성장은 바닥의 기판을 통해서 이루어지는 "base" 성장이 발생하고, 반대의 경우에는 "tip" 성장이 발생한다고 보고하였다.

본 연구에서는 저자들이 발표한 이전의 결과 [8-10]를 바탕으로 탄소나노튜브와 나노섬유의 화염합성 영역을 반경방향 기판의 위치 및 연소장의 온도로 요약하고, 생성 및 성장 메커니즘을 살펴보고자 한다. 역확산화염을 이용한 합성의 실현 자체로 Baker와 Harris[1]가 제안한 생성 메커니즘을 확인하며, 나노튜브와 나노섬유가 동일한 메커니즘에서 생성됨을 확인하고자 한다. 또한 이 두 나노물질의 구분이 생성온도에서 기인하는 성장속도의 차이에서 나타남을 정성적으로 지적하고자 함이다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 버너는 일반적으로 매연 연구에서 널리 사용되고 있는 내경 10.1mm(외경 12.7mm)와 94 mm의 동축관으로 구성된 동축류(coflow) 버너를 사용하였는데, 일반적인 확산화염과는 반대로 중앙으로 공급되는 산화제를 주위의 연료가 둘러싸는 역확산화염이며, 외부공기와 연료의 혼합을 차단하기 위하여 파이프스유리 등으로 만들어진 굴뚝(chimney)을 설치하였다. Fig. 1에 개략

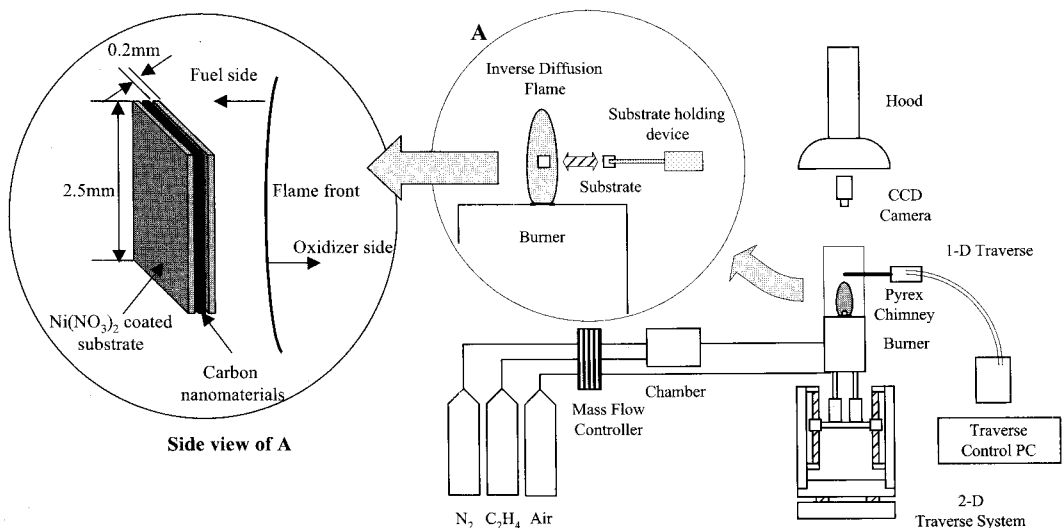


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup and flame geometry

도를 나타냈다. 질소로 희석된 에틸렌을 연료로 사용하고 중앙으로 공급되는 산화제로는 공기를 사용하였다. 촉매금속을 함유한 기판(substrate)으로는 주변에서 쉽게 구할 수 있는 두께 0.2 mm의 스테인리스 스틸(SUS304)에 Ni(NO₃)₂를 증착하여 사용하였다. 열원을 정해진 지점에 위치시키기 위하여 2축 이송시스템으로 버너의 위치를 조정하고, 기판의 삽입 및 후퇴를 위하여 별도의 1축 이송시스템을 사용하였다. 기판은 화염의 중심 축에서 반경방향 거리에 따라 4mm부터 7mm 사이를 0.5mm 간격으로 배치하여 실험하였다. 중앙의 공기유량은 0.8 lpm, 외부의 연료 측은 에틸렌 5 lpm과 질소 30 lpm을 예혼합하여 공급하였다. 냉간유동(cold flow) 속도로는 중앙의 공기유속이 약 16.6cm/s, 주위로 공급되는 에틸렌과 질소의 혼합가스 유속은 약 8.5cm/s였다. 기판의 체류시간은 120 초로 고정시켰다. 실험의 재현성을 확보하고자 기판을 폭 2.5 mm로 소형 규격화하고, 유동방향과 일치하게 배치하여 기판이 화염면과 마주보게 위치시켜 반경방향으로의 공간 해상도를 확보하였다. 두 장의 기판을 포개어 배치하였으며, 마주보는 두 기판 사이에서 탄소나노섬유를 생성시켰다. SEM 이미지로 판단한 기판 사이의 간격은 약 20 μm(±5 μm)로 나타났다. 기판은 버너 팁(tip)에서 10 mm 높이에 위치시켰다. 그밖에 시편 위치의 정확성을 위하여 버너 상부에 CCD 카메라를 설치하여 기판의 삽입

위치를 모니터링 하였다[8-10].

3. 실험결과 및 토의

3.1 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유의 화염합성

Figure 2는 버너 팁에서 10mm 높이에서 반경 방향으로 온도를 측정한 결과를 기판 상에 합성한 탄소나노튜브와 탄소나노섬유의 생성영역과 함께 나타낸 결과이다. 온도는 직경 50 μm인 세선(fine wire)의 R-형 열전대(Pt/Pt -13%Rd)를 사용하여 급속삽입법[11]으로 측정하였다. 중심 축에서 3.5mm와 4.0mm 사이에 화염면(flame front)이 존재하는 것으로 보였으며, 온도측정 결과로는 최고 온도가 1655K로 나타났다. 기판 상에 화염의 복사열을 열원으로 사용하여 화염합성(flame synthesis)을 구현한 결과[8-10], Fig. 2의 내부에 표시한 영역과 같이 탄소나노튜브 및 나노섬유의 생성영역으로 구분되어 나타났다. TEM-EDS 분석 결과, 생성 나노물질은 대부분 기판에 코팅한 니켈 성분이 성장의 촉매금속 팁으로 사용되었다. 탄소나노튜브는 설치된 기판의 경계면을 기준으로 약 1,400K부터 900K(기판 위치 및 온도측정 위치의 경계면 기준) 사이의 영역에서 합성이 가능하였으며, 탄소나노섬유는 이보다 낮은 온도영역에서 합성되었다. 합성 가능한 영역의 연속성으로 인해서 두 종류의 나노물질이 동일한 생성 메

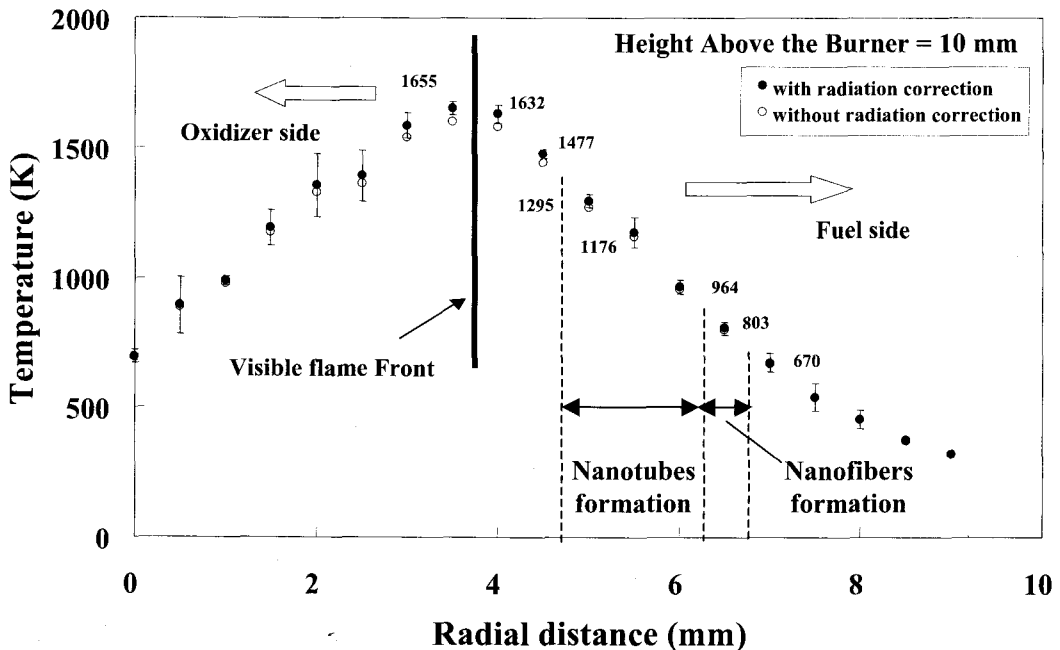


Fig. 2 Radial temperature distributions showing a zone of nanotubes formation

커니즘을 가질 수 있다고 생각되었으며, SEM 및 TEM 사진을 중심으로 생성 메커니즘을 고찰하는 본 연구의 계기가 되었다.

Figure 3과 4는 각각 탄소나노섬유와 나노튜브의 고해상도 TEM 사진이며, Fig. 5는 둘 사이의 중간적인 상태에 해당하는 사진이다. 합성온도로 대표될 수도 있는 기관의 온도는 Fig. 3이 가장 낮고 Fig. 4가 가장 높다. 먼저 나노섬유인 Fig. 3(화염 중심축에서 반경거리 6.5mm)을 보면, 가장자리의 흑연 면(graphite layers)은 비교적 섬유 길이 방향으로 나타나지만 안쪽으로 들어갈수록 섬유의 길이 방향에 수직으로 흑연 면이 적층되거나(확대한 사진의 하부), TEM-EDS로 확인한 비정질(amorphous) 탄소의 미세구조(micro-structure)들이 주로 나타나고(확대한 사진의 상부) 있다. 특히 하부의 적층된 구조는 섬유의 길이 방향에 대하여 주기적으로 나타나는

것으로 생각된다. Fig. 3보다는 고온인 Fig. 4(화염 중심축에서 반경거리 5.0mm)를 보면 내부의 빈 공간은 전체 튜브 직경의 70%가 넘는다. 벽(wall)의 흑연 면도 튜브의 성장방향과 거의 나란한 것으로 보이며, 이전과는 차별화되고 있다. 확대된 사진을 보면 내부에서 흑연면의 소멸을 부분적으로 관찰할 수 있다. EDS분석을 통해서 내부가 빈 이러한 완전한 튜브 형태와는 달리 스테인리스 스틸 기관 자체의 성분에서 기인하는 비정질의 철(Fe)이 튜브의 내부에서 관찰되기도 하였다.

한편, Fig. 5는 내부에 탄소나노튜브의 특징인 빈 공간(inside hollow)을 일부 가지고 있다. 하지만 확대한 사진의 경우에는 EDS 분석으로 확인한 결과, 우측에 나타나는 바와 같이 내부는 비어있는 형태가 아니라 비정질의 탄소 등으로 채워져 있다. 다수의 TEM 사진 및 EDS 분석을 통해서 이러한 구조의 경우 내부는 비어있거나,

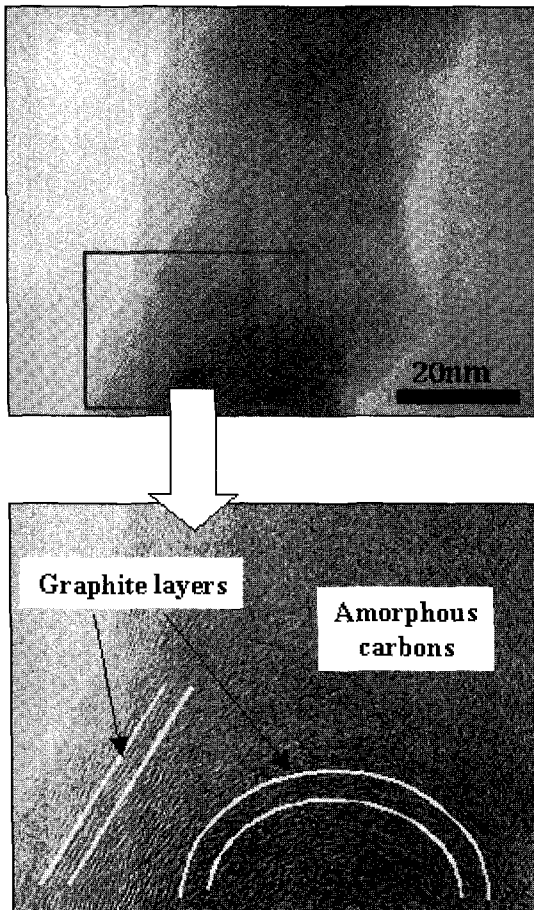


Fig. 3 High resolution TEM images of carbon nanofiber showing stacked graphite layers and amorphous carbons

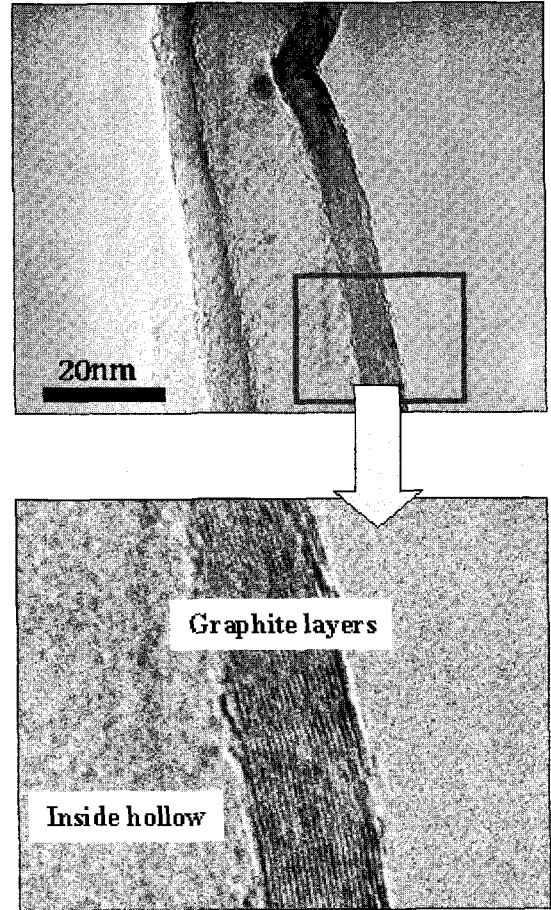


Fig. 4 High resolution TEM images of carbon nanotube showing aligned graphite layers and inside hollow

Fig. 5와 같이 비정질의 탄소를 함유하거나, 혹은 기관 자체의 성분인 철(Fe)이 역시 비정질의 상태로 함유되기도 하는 것으로 밝혀졌다. 흑연 면(graphite layers)을 살펴보면, Fig. 3이나 4와 비교할 때 많은 변화가 있음을 알 수 있다. 흑연 면들은 중앙의 작은 비정질 탄소 부분을 제외하고는 전반적으로 나노튜브 혹은 섬유의 길이 방향에 대하여 일정하게 배열되어 있다. 단면의 형상을 보여주는 TEM 사진의 특성을 고려할 때 이러한 흑연면의 배치는 원추(cone) 형태의 흑연 면들이 연속적으로 이어진 형태로 생각된다.

고해상도 TEM 사진들로 살펴본 이와 같은 결과를 바탕으로 다음 절에서 본 논문의 주요한 고찰 대상인 생성 및 성장 메커니즘에 대하여 논하고자 한다.

3.2 생성 및 성장 메커니즘

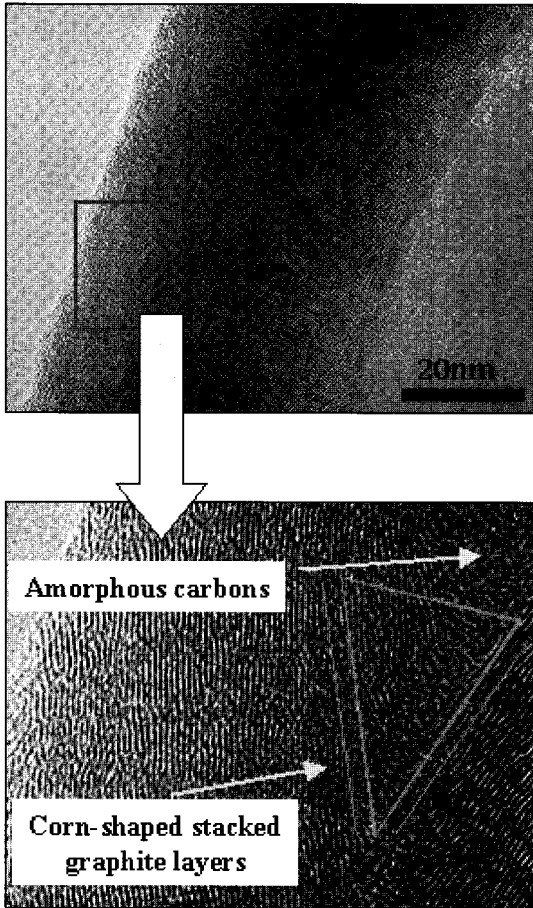


Fig. 5 High resolution TEM images of carbon nanomaterial showing aligned graphite layers and inside core filled with amorphous carbons

본 절에서는 3.1절에서 살펴본 합성결과를 근거로 탄소나노튜브 혹은 탄소나노섬유에 대하여 기존에 제시되어 있는 생성 및 성장 메커니즘을 확인하고 두 나노물질로의 구분이 합성온도에서 좌우되는 성장속도에서 기인함을 지적하고자 한다.

탄소나노튜브 혹은 탄소나노섬유의 합성 메커니즘은 생성단계와 성장단계로 구분할 수 있다. 생성단계는 서론에서 이미 언급한 Baker와 Harris의 생성 메커니즘[1]을 통한 나노물질의 생성이다. 촉매금속 입자의 달궂어진 표면을 통해 분해된 탄소가 용해되고, 금속 내부에서 확산되고, 후면으로 석출되면서 융축되어 고상의 흑연 면으로 변화하는 과정을 거치게 된다. 후면으로 석출된 흑연 면은 촉매금속 팁의 형상에 따라 다른 모습을 나타낼 수 있지만 일반적으로 원추형이나 반구형으로 나타난다. 원추형의 형태는 Fig. 5의 흑연 면의 형상에서 이미 언급한 바 있다.

촉매금속의 후면에서 석출된 이러한 형태의 흑연 면이 아래 혹은 위로 성장하는 것에 대해서는 최근에 몇몇 연구자들이 흑연 면에 작용하는 응력에서 기인하는 것으로 추측하고 있다[12-14]. Fig. 6에 나타난 것처럼 흑연 면이 촉매금속을 덮은 후에 가장자리에서 집중적으로 탄소의 석출이 발생되어 흑연 면에는 압축응력이 작용하게 되고, 이 압축응력이 해소될 때까지 튜브가 성장한다고 한다. 응력이 해소된 후에는 같은 현상이 반복되어 결과적으로는 그림과 같은 대나무마디(compartments)와 같은 형태를 띠면서 성장한다고 주장되고 있다.[12-14]

Figure 3의 확대된 사진의 하부에 적층된 형태

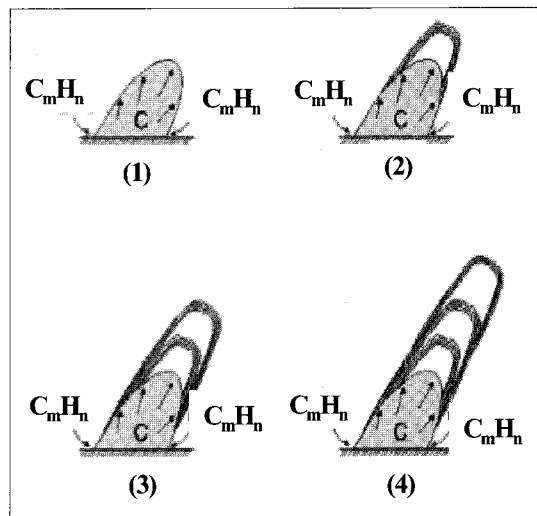


Fig. 6 Schematics of growth model for bamboo-like structured carbon nanotubes proposed by Yuan et al.[14]

의 흑연 면과, Fig. 5의 잘 정렬된 흑연 면은 이러한 성장 메커니즘을 잘 나타내고 있다고 생각된다. 성장의 속도라고도 볼 수 있는 이러한 마디의 길이는 궁극적으로 합성온도에 의해서 좌우될 수 있으며, 여기에서 나노튜브와 나노섬유의 구분이 발생한다. 즉 Fig. 2의 생성영역 구분에서 보듯이 상대적으로 고온인 나노튜브의 경우에는 촉매금속의 활발한 역할로 인하여 다량으로 탄소가 금속 내로 용해되고 표면에서 석출되므로 생성된 흑연 면이 큰 응력을 가지게 되며 이를 해소하기 위하여 긴 마디(compartments)가 형성되는 것으로 생각된다. Fig. 7은 이러한 대나무형 성장(bamboo-shaped growth)을 뒷받침할 수 있을 것으로 사료되는 본 실험의 결과 중에서 찾아낸 마디의 흔적들이다. 먼저 상부의 저배율의 TEM 사진의 경우 일정한 주기로 마디의 형태를 가짐을 볼 수 있다. 반면, 보다 고온영역에서 확인한 아래의 나노튜브에서는 마디의 흔적들이 희미하게 남아있음을 볼 수 있다.

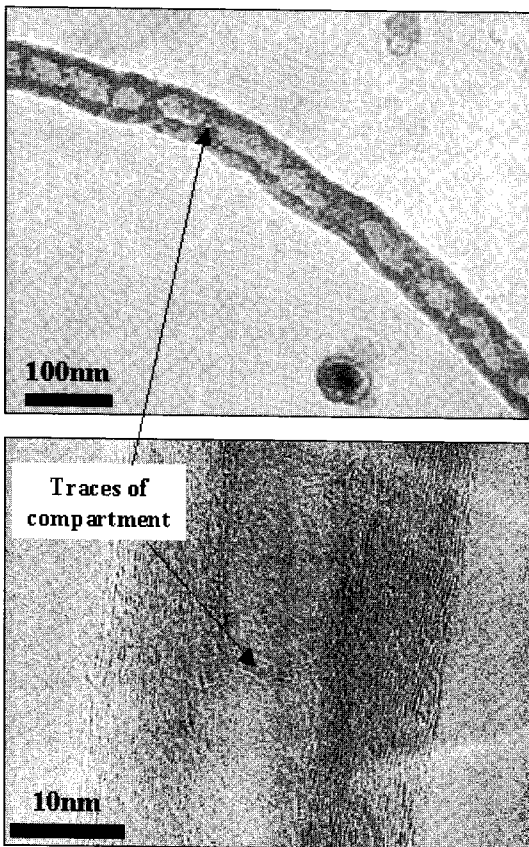


Fig. 7 High resolution TEM images of carbon nanotubes showing traces of bamboo-shaped growth

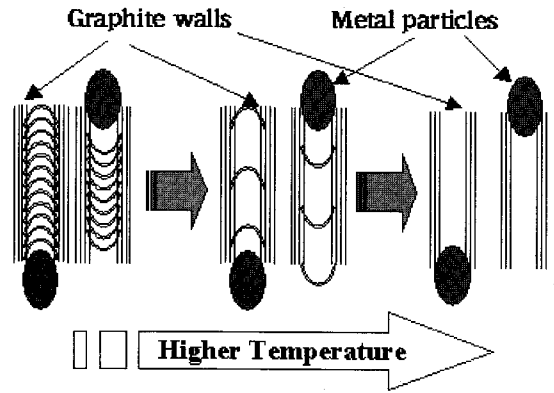


Fig. 8 Schematic diagram of bamboo-shaped growth mechanism

Figure 8은 성장 메커니즘과 관련한 이상의 결과를 대나무 형태의 성장으로 정리하여 도식화한 것이다. 고온의 촉매금속(전이금속) 표면에서 탄화수소가 열분해 되고 금속의 반대 면으로 석출되어 흑연 면을 형성하게 된다. 이 때 상대적으로 고온영역이면 성장속도가 빨라지며 중간 마디 역시 짧게 된다. 이와 함께 생성되는 튜브는 내부의 빈 공간은 넓어지고 벽면의 개수는 줄어드는 현상을 보인다. 또한, FT-Raman 분광 분석 결과, 고온영역으로 갈수록 생성되는 나노튜브의 흑연 면의 결정도가 증가하고 탄소덩어리(carbon cluster)나 흑연 면 자체의 결함(defects)은 줄어드는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 탄소나노물질의 생성영역을 확대하기 위하여 기존에 사용하였던 스테인리스 스틸 기관 위에 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (nickel nitrate, hexa-hydrate)를 증착하여 실험하였다. 합성온도에 따라서 탄소나노튜브와 나노섬유의 생성지역으로 구분이 가능하였다. 나노튜브 영역 내에서는 기관의 온도가 높아질수록 생성 나노튜브 벽의 흑연 면의 결정도가 높아졌으며, 내부의 빈공간이 벽면의 두께에 비해서 보다 확대됨을 정성적으로 확인할 수 있었다. 반면, 고온일수록 벽면의 수는 감소하는 것으로 나타났다.

나노튜브와 나노섬유는 촉매금속의 활성화 이후에 모두 동일한 생성 메커니즘으로 생성되었으며, 대나무 형태의 성장 (bamboo-shaped growth)을 보이고 있다. 섬유 혹은 튜브로의 외형적인 차이는 온도에서 기인하는 성장속도의 차이에서 온 것으로 생각된다.

후 기

본 논문은 한국학술진흥재단 선도연구지원사업 (과제번호: 2003-41-D00358) 및 한국과학기술연구원(KIST)의 기관고유과제에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] Baker, R. T. K., and Harris, P. S., "The formation of filamentous carbon," *Chem. Phys. Carbon*, Vol. 14, 1978, pp. 83-165.
- [2] Baker, R. T. K., "Catalytic growth of carbon filaments," *Carbon*, Vol. 27, No. 3, 1989, pp. 315-323.
- [3] Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., and Smalley, R. E., "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide," *Chem. Phys. Lett.* Vol. 260, 1996, pp. 471-475.
- [4] Amelinckx, S., Zhang, X. B., Bernaerts, D., Zhang, X. F., Ivanov, V., and Nagy, J. B., "A formation mechanism for catalytically grown helix-shaped graphite nanotubes," *Science*, Vol. 265, 1994, pp. 635-639.
- [5] Amelinckx, S., Bernaerts, D., Zhang, X. B., Van Tendeloo, G., and Van Landuyt, J., "A structural model and growth mechanism for multishell carbon nanotubes," *Science*, Vol. 267, 1995, pp. 1334-1338.
- [6] Rao, C. N. R., Satishkumar, B. C., Govindaraj, A. and Nath, M., "Nanotubes," *ChemPhysChem*, Vol. 2, 2002, pp. 78-105.
- [7] Melechko, A. V., Merkulov, V. I., Lowndes, D. H., Guillorn, M. A., Simpson, M. L., "Transition between 'base' and 'tip' carbon nanofiber growth modes," *Chem. Phys. Lett.*, 356, 2002, pp. 527-533.
- [8] 이교우, 정종수, 황정호, "화염을 이용한 탄소 나노튜브 및 나노섬유의 합성에 미치는 촉매금속 및 기판온도의 영향," *한국연소학회논문집*, 제8권 제2호, 2003, pp. 27-33.
- [9] 이교우, 정종수, 황정호, "기판 상에 합성한 탄소나노튜브의 성장에 미치는 촉매금속 입자의 분포와 기판온도의 영향," *대한기계학회논문집 B 권*, 제28권 제2호, 2004, pp. 215-222.
- [10] Lee, G. W., Jung, J., and Hwang, J., "Synthesis of carbon nanotubes on a metal substrate by using an ethylene inverse diffusion flame," *Carbon*, Vol. 42, 2004, pp. 682-685.
- [11] 이교우, 정영록, 정종수, "급속삼입법에 의한 화염 내부 온도분포 측정," *한국연소학회논문집*, 제4권 제2호, 1999, pp. 75-83.
- [12] Lee, C. J., Park, J., "Growth model of bamboo-shaped carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition," *Applied Physics Letters*, Vol. 7, No. 21, 2000, pp. 3397-3399.
- [13] Wang, X., Hu, W., Liu, Y., Long, C., Xu, Y., Zhou, S., Zhu, D., and Dai, L., "Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine," *Carbon*, Vol. 39, 2001, pp. 1533-1536.
- [14] Yuan, L., Li, T., and Saito, K., "Growth mechanism of carbon nanotubes in methane diffusion flames," *Carbon*, Vol. 41, 2003, pp. 1889-1896.